

8/86

وزارة التعليم والبحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

1er

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT GENIE - CHIMIQUE

الدرسة الوطنية المتعددة التخصصات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

PROJET DE FIN D'ETUDES

S U J E T

Proposition d'une nouvelle
méthode de titrage des acides
dans les huiles.

Proposé par : M^{me} Veleza Etudié par : Bouslimane Dirigé par : M^{me} Veleza
Nadjia

PROMOTION :

Janvier 1986.

- oOo -  Rojet De Fin D ' Etudes - oOo -

- oOo -  _embres du  ury - oOo -

Président : M. BELABBES / Professeur à l'E.N.P.

Examineurs : M^e MOHELLEBI : Maître assistant l'E.N.P.
M. DOUCHANOV : Maître assistant à l'E.N.P.
M. GZYWNA : Maître assistant à l'E.N.P.
M^e VELEVA : Maître assistant à l'E.N.P.

ments
ur:
génieur:



مصلحة ..
وجه
تسمية مهندس

- الموضوع اقترح طريقة جديدة لتعيين الحوامض في الزيوت
- الملغصا بارتكازنا على المسائل النظرية ، حيثما هذه الدراسة لا تترك
طريقة لتعيين حوامض الزيوت وهذا باستعمال مذيب
التعيين: المذيب المزوج 80% (DMSO) و 20% ماء

et: Proposition d'une nouvelle méthode de titrage des acides dans les huiles.

Se basant sur des données théoriques, la présente étude consiste en une proposition de méthode de titrage des acides et des huiles en prenant comme solvant de titration.

Le Diméthylsulfoxyde (D.M.S.O) 80%
-eau 20%.

ject: Proposition of a new method of titration of acids in oils.....

tract: Based on theoretic datas, the present study consists in a proposition of a method of titration of acids in oils, taking dimethylsulfoxide (D.M.S.O.) 80%- water 20%.

- oOo - D E D I C A C E S - oOo -

//-) _ L A M E M O I R E D E M O N P E R E

_ /e dédie ce modeste travail

//-) _ : ma mère qui s'est tant sacrifiée pour moi

//-) _ mes soeurs et frères: MALIKA qui m'est si chère, FATIHA,
MOHAMED ET RACHID.

//-) _ FRANCIS

//-) _ tous ceux qui m'ont aidée dans cette tâche: ZOHER, HABIBA
et tous ceux qui me sont chers.

جامعة الزيتونة
BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

- oOo - R E M E R C I E M E N T S - oOo -

//-/u terme de ce modeste travail, qu'il me soit permis de remercier très sincèrement M^e VELEVA et M^e MOHELLEBI POUR m'avoir guidé tout au long de ce projet, ainsi que pour leur collaboration et leur gentillesse.

/)/)_es remerciements s'adressent également à:
M. BELABBES, professeur à l'E.N.P. pour avoir accepté de présider ce jury; M.GZYWNA maître assistant à l'E.N.P. et M. DOUCHANOV maître assistant à l'EN.P. pour avoir accepté de juger ce modeste travail.

PARTIE EXPERIMENTALE :

**Chapitre I : PREPARATION DES SOLUTIONS ET DES SUBSTANCES
 UTILISEES ET APPAREILLAGE.**

1.1	Solution aqueuse	Page	41
1.2	Solutions préparées dans des solvants non-aqueux		41
2	Préparation de solvant de titration		41
3	Préparation de Na_2CO_3		41

Chapitre II : ETALONNAGE DES SOLUTIONS

1	Etalonnage des solutions aqueuses HCl (0,1 N)		43
	Etalonnage de la solution de KOH dans le DMSO (0,01 N)		43
3	Etalonnage de la solution de KOH dans l'isopropanol		44

**Chapitre III: TITRAGE DE L'HUILE MINERALE
 NAFFILIA SAE 40**

1	TITRAGE DES HUILES PAR LA METHODE PROPOSEE CORRESPONDANT à l'ASTM D 665.58.		51
2	Titration de l'huile minérale dans le DMSO 80%/eau 20%		60
	Comparaison et conclusion.		71

Chapitre IV : APPLICATION A L'HUILE VEGETALE

	Huile de germe de maïs.		72
--	-------------------------	--	----

Dans la chimie, la méthode analytique représente un mode de pensée et d'action particulier. Elle se propose de diviser les phénomènes chimiques, parfois compliqués, en un ensemble de phénomènes élémentaires. Ses moyens sont la mise en oeuvre systématique des réactions chimiques et électrochimiques et de séparation d'une part, de méthode de mesure d'autre part. Ces dernières constituent l'un des moyens essentiels de la chimie analytiques.

Cette science a de nombreuses applications parmi lesquelles:

- L'analyse chimique qui se propose, partant de substances parfois très complexes, d'obtenir leur composition qualitative et quantitative. Avec les mêmes moyens, elle permet d'une façon plus générale, non seulement l'analyse des structures des composés mais encore celle des phénomènes, en particulier les réactions chimiques et électrochimiques. (réf.1).

La très grande majorité des réactions chimiques a lieu non pas entre des produits solides, mais en phase liquide. Dans ce dernier état, en effet, le milieu homogène facilite les interactions entre les différentes espèces. (réf.2). C'est pour cela que le choix du solvant est très important. En dépendent plusieurs propriétés qui peuvent être modifiées lorsque l'on change le solvant. Non seulement les constantes des équilibres acides-bases, la solubilité peuvent changer lorsque l'on passe d'un solvant à un autre, mais encore, des espèces chimiques qui n'existaient pas dans l'eau peuvent apparaître dans d'autres solvants.

Ceci offre des possibilités considérables. Non seulement le nombre de solvants purs utilisés est déjà grand, mais en plus, on peut le multiplier à l'infini en utilisant des mélanges. De cette manière, on peut faire dans le cas de chaque solvant une chimie et une électrochimie souvent aussi importantes que celles décrites concernant l'eau (réf.3).

- L'analyse volumétrique de neutralisation représente une des méthodes très répandues dans la pratique. Un développement très intense de cette dernière a été observé ces dernières années et ceci grâce à l'utilisation de solvants non-aqueux dans les titrations acido-basiques, surtout le dosage des substances

dont la solubilité est très grande dans les solvants organiques.

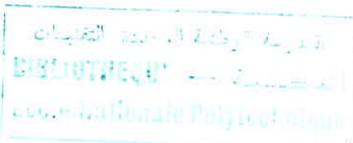
La variation des propriétés physico-chimiques des substances dans les divers solvants permet une vaste variation des facteurs influant sur l'équilibre, donc la possibilité de trouver les conditions optimales d'analyse.

Ces dernières années, les recherches d'interaction acido-basique dans le solvant organique diméthylsulfoxyde (DMSO) ont révélé un très grand intérêt des analystes. Ceci est dû à son pouvoir de dissolution des substances organiques et inorganiques, et à sa possession d'une constante diélectrique assez élevée ($\epsilon=45,59$), sa forte basicité, son pouvoir accepteur de protons en formant des liaisons hydrogène et la longueur de son échelle de pH (33,3 unités). (ref.3).

L'utilisation du solvant mixte diméthylsulfoxyde 80%/eau 20% présente aussi un intérêt particulier en raison de sa faible hygroscopicité par rapport à l'air, à la longueur de son échelle de pH (18,40). (ref.4). standardisée par la méthode potentiométrique, à son pouvoir dissolvant à peu près équivalent à celui du DMSO pur, et à l'équilibre acido-basique étudié par plusieurs auteurs.

C'est la raison pour laquelle nous avons essayé de proposer une nouvelle méthode de dosage en utilisant le solvant mixte DMSO 80 % eau 20 % dans le cas des huiles minérales et végétales.

THEORIE DES ACIDES ET DES BASES



D'après le chimiste BEL, les notions d'acide et de base ne seraient que pure philosophie. Mais au regard de leur importance sur le développement de la science, de nombreux auteurs ont tenté d'élaborer des théories cohérentes. (réf.4).

I.1 Théorie de BRONSTED (1923)

Un acide est une substance capable de céder un proton.

UNE base est une substance capable d'accepter un proton.

a) Etude de cette théorie :

On peut traduire dans les deux équations suivantes, les définitions d'un acide et d'une base :

L'acide est un donneur de protons:

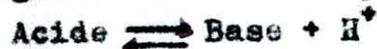


La base est un accepteur de protons:



Aux lettres et aux charges près, (1) et (2) sont identiques:

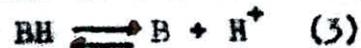
Selon (1), dans le sens de la gauche vers la droite, HA est un donneur de protons, donc un acide. Si la réaction est lue en sens inverse, A^- est un accepteur de protons, donc une base. Selon (2), en lisant de la gauche vers la droite, B est un accepteur de protons, donc une base; et, dans le sens inverse, HB^+ est un donneur de protons, donc un acide. Dans (1) HA et A^- ; dans (2) HB^+ et B forment des couples acides bases conjugués. Il est donc possible d'écrire une équation unique:



Classiquement, l'acide est symbolisé par BH et la base par B.

Il n'y a en effet aucune raison de choisir de charger positivement l'acide comme dans (2), ou négativement la base comme dans (1).

Aussi, l'habitude a prévalu d'écrire une équation qui n'est pas équilibrée du point de vue des charges .

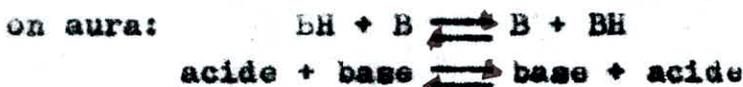


Cette équation, pas plus que (1) et (2) ne correspond à la réalité. En effet, le proton constitué par un noyau atomique dépourvu d'électrons a une avidité considérable pour les électrons d'autres atomes ou molécules, et n'existe jamais à l'état libre en solution.

Pour que l'équilibre de (3) se déplace vers la droite, il faut que il y ait en solution un accepteur de protons donc une base. Au contraire, si l'équilibre se déplace vers la gauche, c'est qu'il y a un donneur de protons, donc un acide. Il faut par conséquent associer au couple acide-base de (3), auquel sera affecté un indice 1 pour le différencier, un autre couple acide-base BH/B dans laquelle la base B sera accepteur de protons.



En faisant la somme de ces deux équations, le proton s'élimine et



Cette équation générale exprime que toute réaction concernant les acides ou les bases consiste en un transfert de protons/ Les deux systèmes conjugués 1 et 2 entrent en compétition vis-à-vis du proton.

b) Vocabulaire :

Cette théorie entraîne l'emploi d'un certain nombre de termes nouveaux. La réaction entre acide et base, c'est à dire la réaction de neutralisation, est appelée réaction de protolyse.

Les acides qui, lors de ces réactions, donnent le proton sont des substances ~~en~~ protogéniques.

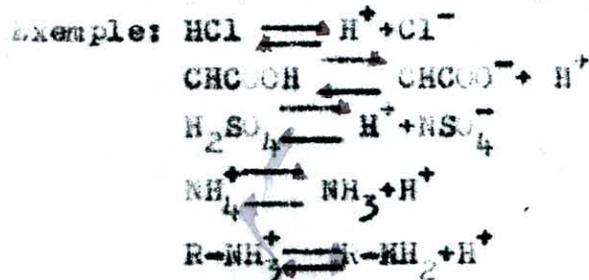
Les bases qui acceptent H^+ sont des substances protophiliques.

Les uns et les autres sont des protolytes.

c) Conséquences de la théorie de BRONSTED:

Cette théorie comprend une notion très générale qui est:

"on ne considère plus un acide ou une base isolé, mais des couples acide-base. A tout acide correspond une base conjuguée." (réf.2).



ON peut remarquer à partir de ces équations que c'est le proton qui prend part au transfert et c'est la propriété essentielle des réactions (réf.4).

Du fait de l'éjection d'un proton par l'acide pour donner la base, il ressort que la charge d'une base est toujours inférieure d'une unité à celle de l'acide conjugué. (réf.2).

d) Rôle du solvant:

Il peut ou non entrer dans la réaction acide-base selon qu'il soit protoactif ou aprotique et apolaire. Si le solvant est aprotique et apolaire (inerte), pour avoir une réaction protolytique, il est nécessaire qu'il y ait présence d'un acide donneur de protons ~~aux~~ et une base les acceptant.

Mais si le solvant est protoactif, il va pouvoir se comporter lui-même comme donneur de protons (acide) ou accepteur (base) pour révéler l'acidité (ou la basicité) d'un acide (ou d'une base); le solvant va jouer le rôle de 2^e couple acido-basique.

1.2 Théorie de Lewis (1923)

Selon LEWIS, un acide est un accepteur de doublet électronique pour former des liaisons covalentes, tandis qu'une base est un donneur de ce doublet.

1.3 Théorie d'OUSSANOVITCH (1939)

Cette théorie repose sur le fait que deux substances ayant des propriétés opposées peuvent réagir entre elles et donner un produit de neutralisation appelé sel.

Ces deux substances appartiennent aux groupes ayant les caractéristiques suivantes:

Acides	Bases
- pouvant céder des cations	- pouvant capter des cations
- " " capter des anions	- " " céder des anions
- " " capter des électrons	- " " céder des électrons

Cet échange peut s'effectuer selon le schéma de BRONSTED.

D'un acide (1) et d'une base (2) peuvent se former une base(1) et un acide (2).

Ainsi, la théorie de BRONSTED n'est qu'un cas particulier de celle d'OUSSANOVITCH, car un acide cède un cation (proton d'après BRONSTED) que capte une base.

I.4 Théorie d'IZMAILOV

Selon cet auteur, les réactions acido-basiques représentent un processus électrochimique menant à la formation d'ions libres ou liés. L'acide est un composé qui contient l'hydrogène (H) et qui prend part à l'équilibre acido-basique comme donneur de protons.

Donc on peut dire que le processus global résultant est un transfert de protons vers la base.

I.5 CONCLUSION

ON remarque d'après cette étude que le processus essentiel de toutes ces dernières théories est le transfert de protons. Mais leurs caractères très développés limite en quelque sorte leur application. C'est pourquoi, la théorie de BRONSTED reste la plus utilisée jusqu'à nos jours.

CHAPITRE II

REACTIONS PROTOLYTIQUES DANS LES DIVERS SOLVANTS. ECHELLE DE pH

Lorsque l'on dissout un corps dans un solvant, celui-ci peut ne pas agir (solvant inerte) ou agir de deux manières différentes, ceci dans le cas de solvants protoactifs. Il peut agir soit comme accepteur ou donneur et transformer ainsi plus ou moins les liaisons entre les atomes du corps dissous de la forme covalente vers la forme ionique. C'est l'ionisation du composé sous l'action du solvant.

II.1 Etude des réactions de protolyse dans les divers solvants:

II.1.1 Solvants inertes:

Le solvant inerte est aprotique et apolaire. Il ne réagit donc pas sur le corps dissous et n'est absolument pas ionisant. Il est possible de distinguer dans ce solvant non ionisant, plusieurs types de réactions acide-base.

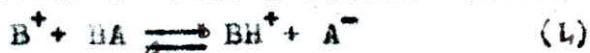
a) Action d'une molécule d'acide sur une molécule de base:

Les deux antagonistes sont des molécules non chargées.

Exemple: les acides HCl, HClO₄ (perchlorique), H₂SO₄ (sulfurique).

les bases ammoniac NH₃, des amines aliphatiques aromatiques (aniline); pyridine ou même des dérivés oxygénés.

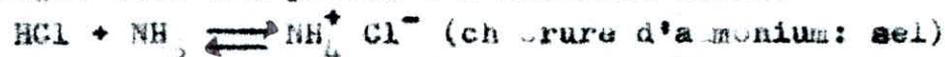
L'acide et la base s'associe selon:



La constante d'équilibre est donc:

$$K = \frac{|B^+||HA|}{|BH^+||A^-|}$$

En effet, BH⁺/A⁻ est une paire d'ions (non dissociés car le solvant est inerte) qui porte le nom de sel étant donné qu'il résulte de la neutralisation d'une base par un acide. A titre d'exemple, l'acide chlorhydrique cède son proton à l'ammoniac selon:



b) Action d'un acide ou d'une base sur un sel BH⁺A⁻

Un sel du type BH⁺A⁻ est composé de l'acide chargé BH⁺ et de la base chargée A⁻. Dans la réaction de protolyse, ils peuvent donc être considérés soit comme un acide, soit comme une base et réagir comme tel.



La constante correspond à la formation, selon l'équation (1), du sel BH^+A^- :

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

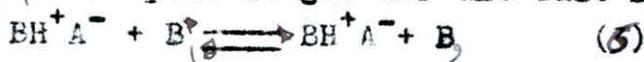
et celle de HA est:

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

La constante d'équilibre de l'équation (5) est:

$$\frac{[\text{BH}^+\text{A}^-][\text{HA}_2]}{[\text{BH}^+\text{A}^-][\text{HA}_1]} \quad \text{soit } \frac{[\text{BH}^+\text{A}^-]}{[\text{HA}_1]} \cdot \frac{[\text{HA}_2]}{[\text{BH}^+\text{A}^-]} = \frac{K_2}{[\text{B}^+]} \cdot \frac{1}{K_1} = \frac{K_2}{K_1}$$

Le sel $[\text{BH}^+\text{A}^-]$ peut réagir sur une base B



$$\text{avec } \frac{[\text{BH}^+\text{A}^-][\text{B}_2]}{[\text{BH}^+\text{A}^-][\text{B}^+]} = \frac{K_2}{K_1}$$

K_1 et K_2 étant les constantes d'équilibre correspondant à la formation selon (1) des deux sels $[\text{BH}^+\text{A}^-]$ et $[\text{B}^+\text{A}^-]$ (réf. 2).

Echelle d'acidité ou de basicité:

Dans l'équation générale, il est clair que si l'acide 1 se comporte comme fort avec la base 2 et lui cède une très grande proportion de protons, la base 1 conjuguée n'aura que très peu de tendance à capter des protons venant de l'acide 2.

La base conjuguée se comportera comme très faible si dans la réaction acide-base, l'acide se comporte comme fort. La base conjuguée est d'autant plus forte que l'acide est faible.

A la limite, à un acide qui cède la totalité de ses protons à une base correspond une base conjuguée de force nulle et réciproquement, à une base qui capte tous les protons d'un acide donné correspond un acide conjugué de force nulle.

La notion de force dépend donc de la nature de l'antagoniste opposé à l'acide ou la base. Il est donc plausible de comparer entre eux différents acides ou différentes bases.

Mais pour le faire valablement, il est nécessaire de faire réagir un même composé avec plusieurs antagonistes. ainsi, on peut considérer

les réactions de toutes les bases avec un acide; l'acide perchlorique est souvent choisi en raison de sa force intrinsèque très grande.

On peut non seulement rapprocher une seule échelle d'acidité et une seule échelle de basicité, mais réunir tous les résultats dans un tableau qui comporte toutes les combinaisons acide-base. (tableau 1).

Tableau 1

ACIDES \ BASES	B ₁	B ₂	B ₃
HA ₁	K _{1 1}	K _{1 2}	K _{1 3}
HA ₂	K _{2 1}	K _{2 2}	K _{2 3}
HA ₃	K _{3 1}	K _{3 2}	K _{3 3}

Toutes les bases et les acides se trouvent ainsi classés par ordre de force.

On constate généralement que les affinités relatives B₁, B₂, B₃... pour un acide HA₁ (exemple: HClO₄) et pour un acide HA₂ (HCl) restent les mêmes. C'est à dire que les différences de pK sont sensiblement constant

Lorsque les échelles de basicité sont placées de telle sorte que les positions d'une même base soient sur une même verticale comme le montre la figure ci-dessus, dans le cas des échelles pH HClO₄ et pH HCl, celles-ci ne diffèrent que par leur origine. Une échelle générale de basicité, indépendante en première approximation de l'acide de référence peut être réalisée. Toutefois, une difficulté subsiste au sujet de la détermination de l'origine.

Fig 1

Symétriquement, une échelle d'acidité peut être déterminée dans les mêmes conditions. Pour les situer l'une par rapport à l'autre, (fig.2) il suffit de connaître le pK de la réaction entre un acide HA et une base B.

Si l'échelle de basicité ou B est située, reste fixe, l'échelle d'acidité ou la position de HA est connue, sera placée de manière à ce que la distance entre HA et B soit égale à pK.

On retrouve ainsi une échelle globale:

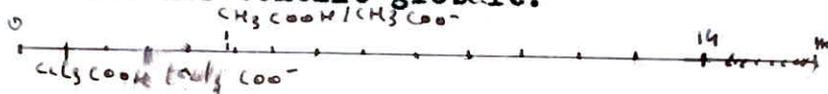


Fig 2

L'échelle d'acidité ainsi définie est valable pour les solvants comme le benzène, le toluène, les chlorobenzènes, le dichlorométhane, le chloroforme et le tétrachlorure de carbone.

1) Limitation des échelles d'acidité ou de basicité d'un solvant protoactif: effet de nivellement.

La limite de cette échelle est fixée par les propriétés basiques du solvant et par les propriétés acides du solvant. (réf. 2).

Considérons un solvant acide, une échelle de basicité pH A où les différentes bases sont classées. D'après ce qui a été vu ci-dessus, les bases fortes qui correspondent aux grandes valeurs de pH A sont solvolysées par le solvant SH et figurent à la position de BH^+S^- , c'est à dire $pK-pK_S$. Cette valeur rend compte de la différence d'action de la base B sur l'acide HA et sur le solvant acide HS. C'est à dire de la différence de force de HA et de HS.

Lorsque les bases B_1 et B_2 sont fortes, elles existent sous forme de bases solvolysées. Elles ont en commun l'anion S^- qui est en définitive la base la plus forte qui puisse exister dans le solvant HS. Toutes les bases solvolysées figurent donc sur l'échelle de basicité au même point correspondant à S^- . Il en résulte que l'échelle est limitée à ce point et que les valeurs $pK-pK_S$ sont sensiblement identiques pour toutes les bases fortes. La différence de force entre HA et SH est indépendante de la nature de la base.

Même si une base B_1 est plus forte qu'une autre base B_2 dans un même solvant inerte, elle se retrouve donc dans la même position dans le solvant protoactif. Il y a eu nivellement de la force de ces bases par le solvant acide.

D'une manière comparable, un solvant basique SH va provoquer la limitation des échelles d'acidité pH B. Les acides forts réagissent tous de la même façon sur les bases B, les paires d'ions BH^+A^- correspondant à l'acide BH_2^+ , le plus fort qui puisse exister dans le solvant S. Un solvant basique exerce donc un effet de nivellement sur les acides forts. Très fréquemment, un solvant est à la fois acide et basique (amphiprotique). C'est le cas de l'acide acétique qui peut réagir avec une base forte comme l'aniline.



En donnant l'acétate d'aniline et avec un acide fort comme l'acide perchlorique:



Un tel solvant limitera donc à la fois les échelles d'acidité par ses propriétés basiques et les échelles de basicité par des propriétés acides.

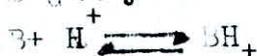
II.1.2 Dans un solvant protoactif peu dissociant:

Un solvant protoacif est doté de propriétés acides ou basiques et peut donc réagir sur les substances (bases ou acides) qu'il maintient en solution (réf.2).

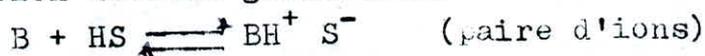
Un solvant protoactif peu dissociant est en général un solvant dont la constante diélectrique est inférieure à 20. La concentration des ions en solution est négligeable par rapport à celle des corps réagissants qui se trouvent principalement à l'état de molécules. (réf.1).

a) Cas d'un solvant acide:

Soit un solvant HS qui peut céder un proton. Il va jouer vis-à-vis d'une base B qui y est dissoute le rôle du deuxième couple acido-basique



La réaction devient globalement:



Avec la constante de solvolysse:

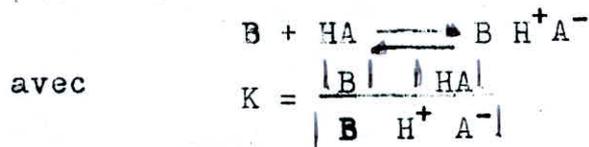
$$K = \frac{[\text{B}]}{[\text{BH}^+ \text{S}^-]}$$

La réaction de solvolysse se produit plus ou moins selon les forces relatives de la base et du solvant acide. Ainsi, dans l'acide acétique utilisé comme solvant, la pyridine existe quasi-totalement sous forme d'acétate de pyridinium. $\text{BH}^+ \text{S}^-$ est grande, donc K_3 est petit et $\text{p}K_3$ relativement grand.

Au contraire, une base comme l'urée, se dissout sous forme de molécules non solvées. La basicité n'étant pas suffisante, K est grand donc K_S est petit.

Dans un tel solvant SH, les deux types de bases ne réagissent pas de la même façon avec l'acide HA.

Les bases faibles comme l'urée réagissent selon le même schéma que dans le solvant inerte:



Le classement sur l'échelle de basicité et les réductions que l'on peut tirer sont identiques à ce qui a été vu dans le solvant inerte. Mais les bases qui ont subi la solvolysse ont donné une paire d'ions: $BH^+ S^-$ et l'équation devient:



$$K = \frac{|B H^+ S^-| |HA|}{|B H^+ A^-| |HS|}$$

Dans l'expression de la constante, la concentration HS peut être considérée comme invariante. En effet, par rapport au nombre total de molécules de solvant existant dans le milieu réactionnel, la proportion de molécules ayant participé à la solvolysse est très faible et pratiquement négligeable.

Il est donc possible de considérer une nouvelle constante K_{SH} qui peut être reliée à la constante K_S de la solvolysse de la base et la constante K calculant l'équilibre théorique de la réaction entre B et HA, s'il n'y avait pas la solvolysse.

En effet, à partir de l'expression (7), on a:

$$B = K_S \cdot BH^+ S^-$$

En remplaçant B par cette valeur dans K, on obtient:

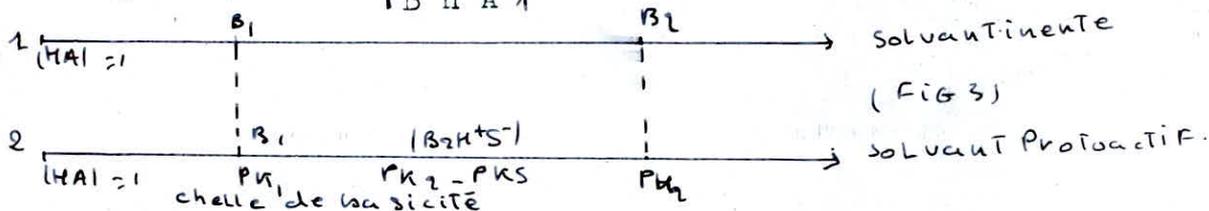
$$K = \frac{|B| |HA|}{|B H^+ A^-|} = K_S \frac{|B H^+ S^-| |HA|}{|B H^+ A^-|}$$

$$\frac{|B H^+ S^-| |HA|}{|B H^+ A^-|} = \frac{K}{K_S}$$

dans ce cas, la position de B₁ (fig. 3) sur l'échelle de basicité correspond à pK - pK_S qui est la valeur de pI₁ pour:

$$\frac{[B_2 H^+ S^-]}{[B_2 H^+ A^-]} = \frac{[B_2 H^+ S^-]}{[B_2 H^+ A^-]}$$

$$pK - pK_S = pI_1 - \log \frac{[B_2 H^+ S^-]}{[B_2 H^+ A^-]}$$



b) Cas d'un solvant basique:

Le solvant S est susceptible de fixer un proton et donc de se comporter comme une base.

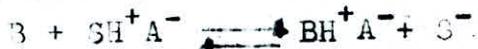
Un acide mis en solution peut réagir selon:



avec
$$K = \frac{[HA]}{[SH^+ A^-]}$$

Selon les forces relatives de HA et de S, c'est à dire selon la valeur de K_S, la formation d'une paire d'ions sera plus ou moins grande. Ainsi, l'acide perchlorique se dissout dans la pyridine, solvant basique, presque totalement sous forme de perchlorate de pyridinium (K_S est grand) tandis que le phénol, acide très faible, ne subit pas de solvolysse dans ce même solvant (pK_S est petit)!

La force des acides dans ces solvants peut être déterminée à l'aide d'échelles d'acidité comme dans le cas des solvants inertes. Mais symétriquement dans les bases dans un solvant acide, les acides les plus forts ayant subi la solvolysse n'existeraient qu'à l'état de paires d'ions et la réaction réelle devient:



avec la constante : pK - pK_S

La position de HA sur l'échelle d'acidité correspond donc à cette valeur pK - pK_S et non à pK.

I.3 Cas d'un solvant protoactif dissociant:

Par rapport aux cas précédents, la modification essentielle est la dissociation pratiquement **complète des paires d'ions**: les sels sont presque toujours complètement dissociés. Ainsi, le chlorure de pyridinium est dissocié en anion chlorure et cation pyridinium. L'ion chlorure est susceptible de capter un proton pour donner l'acide chlorhydrique; c'est donc une base. L'ion pyridinium, susceptible de céder un proton pour donner la pyridine, est un acide.

Tout intervient donc des différents types d'acide et de bases cités lors de la présentation de la théorie de BRONSTED.

Parmi les acides, entre autres molécules classiques (HCl , CH_3COOH) se trouvent :

- des ions positifs: ammonium (conjugué à l'ammoniac ou une amine), oxonium, sulfonium, iodium.
- des ions négatifs: carbonates acides HCO_3^- ou phosphates H_2PO_4^- ou HPO_4^{2-} .

a) Réaction des acides et des bases avec le solvant:

Comme dans le cas des solvants protoactifs peu dissociants, un électrolyte peut réagir plus ou moins avec le solvant qui joue soit le rôle d'un acide, soit d'une base. Ainsi, l'eau est susceptible de se comporter comme un acide:



ou/et comme une base:



De même, le formamide ou un alcool réagissent selon les équations:



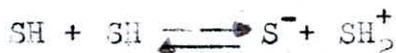
En réalité, et comme nous l'avons signalé précédemment, le proton n'existe pas à l'état libre, il faut qu'il y ait un couple donneur et un couple accepteur.

Par exemple :



base1 + acide2 acide 1 + base2

Donc ; compte tenu de ces équations, il est possible de grouper ce comportement acide et basique du solvant SH en le faisant intervenir comme couple acide et couple basique.



acide1 base2 base 1 acide 2

A cet équilibre correspond une constante K.

$$\frac{|\text{S}^-| |\text{SH}_2^+|}{|\text{SH}|} = K$$

La concentration en solvant SH peut être considérée comme constante. En effet, il y a très peu de molécules qui subissent la dissociation.

Exemple: Dans un litre d'eau, il y a dissociation de 10^{-7} molécules grammes (soit 1,8ug d'eau dissociés en 100mg de protons liés à une molécule d'eau sous forme H_3O^+) et (1,7mg d'ion hydroxide).

La concentration en solvant ne varie donc pratiquement pas et ceci permet d'écrire:

$$|\text{S}^-| |\text{SH}_2^+| = K \cdot |\text{SH}|^2 = K$$

Exemple : $\text{H}_2\text{O} : |\text{OH}^-| |\text{H}_3\text{O}^+| = K \cdot 10^{-14}$ (à 25°C)

L'équation de solvolysé d'un acide permet d'écrire comme dans le cas d'un solvant peu dissociant une constante qui ne fait pas intervenir la concentration en solvant SH.

acide + solvant \rightleftharpoons base + proton solvaté (8)



$$K_A = \frac{|\text{base}| |\text{SH}_2^+|}{|\text{acide}|} \quad (9)$$

Cette constante est exprimée d'une façon classique, avec au numérateur le produit de concentration du 2° membre. Les constantes K envisagées dans le cas des solvants inertes et peu dissociants correspondraient donc à :

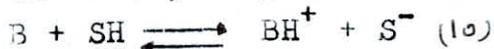
$$K = \frac{1}{K_A}$$

Plus l'acide est fort, plus cet équilibre est déplacé vers la droite - c'est à dire que la constante inerte K_A est d'autant plus grande

que l'acide est fort. Il en résulte que le pK_A est d'autant plus petit que l'acide est fort, ce qui est un inconvénient par rapport à ce qui a été indiqué dans les autres types de solvants.

La force de la base conjuguée A^- est d'autant plus faible que l'acide est fort.

La constante K_A caractérise donc la force du couple acide-base. Dans le cas d'une base, l'équation de solvolysse devient:



base + solvant \rightleftharpoons acide + base issue du solvant
avec une constante $K_B = \frac{|\text{acide}| |S^-|}{|\text{base}|}$

Ici encore, par rapport aux constantes K de basicité utilisées dans les solvants inertes, on a:

$$K_B = \frac{1}{K}$$

Mais, le plus important est que cet équilibre n'est pas indépendant de (8). En effet, d'après le produit ionique du solvant:

$$S^- = \frac{K_i}{SH_2^+} \quad K_i = \text{constante d'autoprotolyse}$$

d'après (8) : $\frac{|\text{acide}|}{|\text{base}|} = \frac{|SH_2^+|}{K_A}$

En remplaçant ces valeurs dans (9), on a:

$$K = \frac{SH_2^+}{K_A} \cdot \frac{K_B}{SH_2^+} \quad \text{soit } K_A K_B = K_i$$

L'équilibre (10) se déduit de (8); il suffit de considérer donc ce dernier pour définir la force du couple acide-base.

b) Echelles d'acidité et de basicité.

Lorsque base = acide ; $pH = pK_A$. Il est donc possible de déterminer pour chaque solvant une échelle de basicité et une d'acidité. L'échelle est relative non plus à un acide indépendant, du solvant, mais à l'acide dérivé du solvant. (le proton solvaté SH_2^+)

Les bases sont situées en fonction de pK_B . Comme $K = \frac{1}{K_B}$;

$pK_A = -pK$. Or, pK varie dans le même sens que la force de la base

donc, celle-ci augmente en fonction de pK_B . L'échelle d'acidité correspond à la base S^- et les acides se placent comme précédemment en fonction de $pK = -pK_A$ croissant avec la force. Donc pK_A varie en sens inverse de la fonction des acides.

Mais, dans un solvant dissociant, à chaque acide, quelque soit sa charge, correspond une base conjuguée dont la charge (positive) est inférieure d'une unité à celle de l'acide et le pK_A de l'acide et le pK_B de la base sont reliés par:

$$K_A = \frac{K}{K_B} \text{ soit } pK_A = pK - pK_B$$

A un acide fort, totalement solvolysé et dissocié correspond une base de force nulle. A un acide faible; partiellement dissocié, correspond une base conjuguée d'autant plus forte que l'acide est faible.

Il est donc possible de rendre compte de la force des acides comme celles des bases avec une échelle $|SH_2^+|$, c'est à dire une échelle de pH classique

c) Limitation des échelles d'acidité

Selon un raisonnement identique à celui qui a été fait dans le cas des solvants protoactifs peu dissociants, il n'existe pas d'acide plus fort que SH_2^+ dans le solvant SH. Tout acide plus fort réagit de façon totale avec le solvant : $HA + SH \longrightarrow SH^+ + A^-$

Il y a donc nivellement de ces acides et l'échelle est limitée. En réalité, selon la convention faite depuis le début à propos des échelles de basicité, l'origine est fixée à une valeur $pH = 0$. C'est à dire une concentration $|SH_2^+| = 1$. Cette valeur correspond à une solution normale d'un acide fort totalement solvolysé.

Il peut exister des concentrations supérieures (2N, 5N, etc ...), mais dans ces conditions, à une variation de titre importante correspond une variation très faible de pH. D'autant plus que dans ce domaine de concentration, il faut impérativement considérer les activités. Il est donc logique de limiter l'échelle à $pH = 0$, tout en sachant que des pH un peu inférieurs peuvent exister.

II. 3 Classification des solvants

Pour la classification des solvants, nous pouvons prendre plusieurs propriétés. C'est la raison pour laquelle il existe un grand nombre de classifications proposées et qui ne peuvent pas être inversées.

En se basant sur les propriétés chimiques, on peut partager les solvants en deux groupes:

- les solvants protoactifs ayant une fonction donneur ou accepteur de protons.

- les solvants aprotiques: ce sont les solvants qui ne peuvent avoir d'interactions acido-basiques liées au transfert de protons.

La classification proposée par BRONSTED (1938) a comme base la constante diélectrique et les propriétés proton donneur, proton accepteur de solvant.

Une classification plus complète a été émise par KOLTHOFF (réf.5) ayant pour base la constante diélectrique, les propriétés protons donneurs ou accepteurs et la possibilité des protons de former un ion $[SH_2^+]$ stable. Partant de ceci, KOLTHOFF partage les solvants en deux groupes:

- les solvants amphiprotiques: avec $[SH_2^+]$ stable et
- les solvants aprotiques qui ne possèdent pas cette propriété.

Cette classification a été faite pour un solvant amphiprotique avec $\epsilon_r \approx 20$. Les équilibres sont simples et peuvent être interprétés de la même manière que dans l'eau.

La classification de KOLTHOFF d'un solvant amphiprotique avec $\epsilon > 20$

Les équilibres sont simples et peuvent être interprétés de la manière suivante.

solvant	type	ϵ	propriétés		exemples donnés avec les ϵ correspondant
			acide	base	
amphiprotique neutre	1 a > 20	+	+		H ₂ O(78); CH ₃ OH(33)
	1 b < 20	+	+		éthylène glycol(98) butanol tertiaire(11)
protogène	2 a > 20	++	±		H ₂ SO ₄ (101); HCO ₂ H(58)
	2 b < 20	++	±		CH ₃ CO ₂ H(6)
protophile	3 a > 20	±	++		formamide(100); DMSO(46)
	3 b < 20	±	++		éthylène diamine(14) ammoniac(17)
aprotique dipolaire protophibe	4 a > 20	- (+)	+		diméthyl formamide(36)
	4 b < 20	-	++		piridine(12)
dipolaire	5 a > 20	- (+)	-		acétonitrile(36) nitrométhane(96)
	5 b < 20	-	-		méthyléthylcétone (17)
protophob.	6 b < 20	-	-		
inerte	7 c < 10	-	-		chloroforme(3); benzène(2)

Tableau donnant la classification des solvants organiques selon Kolthoff. 1951

Dans les solvants amphiprotiques avec une constante diélectrique $\epsilon > 20$ les interactions acido-basiques sont des complexes à cause des associations d'ions.

Dans les solvants aprotiques qui ne peuvent pas former des liaisons hydrogène et jouer un rôle de donneur de protons, les interactions sont très complexes si la constante diélectrique est $\epsilon > 20$. Là, ils forment des agrégats si $\epsilon < 20$ on observe une association d'ions.

(1951)

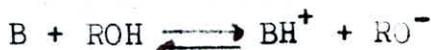
II.4 Comportement de quelques solvants les plus utilisés:

Comme nous l'avons vu, l'une des propriétés les plus importantes des solvants est leur basicité ou acidité, qui sont basées sur leur nature chimique. Dans les solvants ayant un caractère acide, la force basique protolytique augmente. Tandis que dans les solvants basiques ce sont les propriétés acides des protolytées qui augmentent. Comme illustration on peut envisager le comportement de quelques solvants les plus utilisés.

- les alcools dont la chaîne carbonée ne dépasse pas 2 carbones. Leur comportement est très proche de celui de l'eau. Ce sont des acides et forment des ions R OH^+ et R O^- .

La protolyse de ces solvants est analogue à celle de l'eau, mais un peu plus affaiblie en raison de la constante diélectrique très faible.

Les acides forts dans l'eau comme HClO et HCl sont protolysés à 100 % dans ces alcools. Les bases neutres ne se protolysent pas totalement:



L'autoprotolyse selon la réaction : $2 \text{ROH} \rightleftharpoons \text{ROH}^+ + \text{RO}^-$, est bien plus faible que celle de l'eau.

- L'acide acétique: CH_3COOH : C'est un solvant avec une constante diélectrique faible ($\epsilon \approx 6$) et des propriétés très acides par rapport à l'eau. Son produit ionique n'est pas encore établi avec précision, mais il est sensiblement égal à 4.

Il est à noter qu'un grand nombre de substances qui sont à peine basiques dans l'eau, comme les oxynes, les carbonites donnent une basicité qui peut être mesurée dans ce solvant. Ses propriétés d'accepteur de protons sont très faibles et il réagit très peu avec les acides forts. C'est pour cela que les acides HClO_4 , HCl , H_2SO_4 ou HB qui sont complètement ionisés dans l'eau forment dans l'acide acétique un rang d'acides avec des constantes d'acidité de plus en plus petites.

- L'acide formique: Il se comporte comme l'acide acétique par rapport aux bases. Sa constante diélectrique est $\epsilon = 62$ et sa constante d'autoprotolyse est $[\text{HCOO}^-][\text{COOH}] = 10^{-6}$.

Les acides forts dans l'eau le sont également dans l'acide formique sauf HCl qui y est faible.

Il s'agit d'un très bon milieu pour l'examen des amines.

- L'acide sulfurique: de constante diélectrique $\epsilon = 110$, de produit ionique $\text{HSO}_4^- \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 = 1,7 \cdot 10^{-4}$.

Les acides faibles se comportent comme les acides forts dans ce milieu. Celui-ci n'est pas bon pour faire des réactions acido-basiques car les équilibres y sont rendus complexes en raison de l'autoionisation.



- l'acide fluorhydrique (HF): De constante diélectrique $\epsilon = 84$, comme acide fort, il est intéressant pour l'étude des bases faibles.

- l'ammoniac liquide NH_3 : C'est un milieu basique par rapport à l'eau; sa constante d'autoprotolyse est $\text{NH}_4^+ \cdot \text{NH}_3 = 10^{-33}$ et sa constante diélectrique $\epsilon = 22$.

Les acides acétiques, formiques, benzoïque, nitrique, chlorhydrique, perchlorique réagissent complètement avec ce solvant selon la réaction:



- il existe beaucoup d'autres solvants dont les propriétés acido-basiques sont intermédiaires entre ces deux cas extrêmes, tel que par exemple: les amines, acétonitriles avec une basicité modérée; les éthers et les phénols d'acidité modérée. Enfin, d'autres solvants dont les hydrocarbures qui ne possèdent pas de propriétés acido-basiques et ne prennent pas part aux réactions de ce type.

- **Solvants aprotiques** du type hydrocarbure et leurs dérivés hallogénés: Ces types de solvants peuvent entrer en réaction avec les acides et les bases, mais les interactions sont très faibles et concernent surtout les liaisons hydrogène, avec une constante diélectrique très faible de 2 à 6. Les constantes de dissociation des acides forts sont dans ce milieu de l'ordre de 10^{-9} .

L'équilibre acido-basique est très complexe en raison de la formation de paires d'ions comme: BH^+A^- ou $(BH^+ \cdots AHA^-)$. Et finalement, on peut dire que dans ce milieu, il n'existe presque pas de transfert de protons.

- **Diméthylsulfoxyde**: Ce solvant possède des propriétés assez particulières. Il a une constante diélectrique assez élevée $\epsilon = 49$. C'est un milieu plus basique et donc moins acide que l'eau. Sa constante d'autoprotolyse est $K = 10^{-33}$.

On peut avoir des solutions standardisées de $|S^-|$ et $|SH_2^+|$ et il assure une échelle de pH assez grande dans les solutions diluées.

D'après ce qui a été dit précédemment, on peut dire qu'il n'y a pas d'autres solvants offrant des conditions de titrage des acides faibles du type $\{HA\}$ et $\{BH^+\}$ aussi favorables.

C'est pour cela que, au cours de ces dernières années, les analystes attachent une très grande importance au DMSO.

- **Solvant mixte**: L'utilisation du solvant mixte est devenu très fréquente en raison des nombreuses possibilités qu'il offre pour la détermination de l'acidité. L'explication des processus acido-basiques est très complexes à cause de la présence de plusieurs couples acides bases.

Exemple dans un solvant mixte : éthanol - eau. Les composés suivants se présentent comme acides: CH_2O, CH_3OH, H_3O^+ ; et comme bases les composés: $H_2O, CH_3OH, OH^-, CH_3O^-$ (réf. 69).

CHAPITRE III

DONNEES THEORIQUES SUR LE TITRAGE ACIDO-BASIQUE

III;1 Méthode de dosage de l'acidité des solutions. Fonction pH.
Echelle de pH dans des milieux non-aqueux.

Le problème posé par la détermination d'une caractéristique quantitative de l'acidité des solutions a toujours eu une grande importance. Ces dernières années, on a constaté son évidence car il exerce un rôle très important de transfert de protons dans les processus technologiques, biologiques et autres (réf. 7).

Ce problème se présente sous deux aspects qui sont:

- l'estimation de l'acidité d'une même solution dans des solvants différents.

- l'estimation de l'acidité de deux solutions de concentration différentes dans un même solvant.

SORENSEN et LYNDERSTROM définissent le pH comme le cologarithme de l'activité du proton. (réf.8).

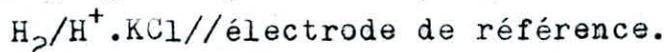
$$pH = - \lg a_{H^+} - \lg |CH^+ / H^+|$$

tant donné l'existence du proton dans le vide ainsi que sa très forte polarisation due à son petit rayon, il est plus correct d'exprimer le pH par l'activité de l'ion SH_2^+ dans le solvant correspondant.

$$pH = - \lg a_{SH_2^+} = - \lg \left(\frac{c_{SH_2^+}}{c_{SH_2^+} + c_{H^+}} \right)$$

Pour la mesure de cette fonction pH, on applique en général deux méthodes: spectrophotométrie et potentiométrie.

La méthode potentiométrique consiste à mesurer le potentiel de la cellule galvanique proposée par SORENSEN qui est:



On peut alors avoir pour électrode indicatrice une électrode de à hydrogène ou toute autre équivalente comme par exemple l'électrode de verre qui occupe actuellement la première place suivie de l'électrode de ZINMIDRONE et d'autres encore. L'électrode de référence peut être au calomel ou à argent/chlorure d'argent.

III.1.2 Force électromotrice de cette cellule (f.e.m.):

La fem de cette cellule est donnée par l'équation:

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln (a_{H^+} \cdot a_{Cl^-}) + E_d$$

alors, on a:

$$pH = p_{a_H} = \frac{(E - E^{\circ}) - E_d}{RT \lg 10/F} + \lg a_{Cl^-}$$

Si l'activité ou la concentration restent constantes, on peut lier E° et E à la constante $E^{\circ'}$ et la fonction devient:

$$p_{a_H} = \frac{E - E^{\circ'}}{RT \lg 10/F}$$

et à 25°C, On a:

$$p_{a_H} = \frac{E - E^{\circ'}}{0,05916}$$

C'est la valeur de pH internationale acceptée comme valeur standard par convention. Elle est donnée comme base de l'échelle des solvants ampholytiques.

La détermination potentiométrique de la fonction pH en pratique se réalise en mesurant la force électromotrice de la cellule $H_2/H^+ \cdot KCl //$ électrode de référence par immersion successive des électrodes dans la solution à tester et une solution standard de pH. On a alors:

$$pH_x = pH_{st} + \frac{E_x - E_{st}}{0,05916}$$

Il n'est pas nécessaire de connaître $E^{\circ'}$ car il se définit dans chaque mesure. Cette dernière équation est la base des mesures actuelles de pH dans les solutions aqueuses.

Le problème de la mesure de pH dans un milieu non-aqueux peut être résolu de la même manière à condition qu'il existe une cellule galvanique convenable standardisable selon l'équation:

$$p_{a_H} = \frac{E - E^0}{RT \lg 10/F} + \lg a_{Cl^-}$$

Ceci n'est pas réalisable sauf s'il existe dans ce solvant un acide fort. Dans le cas contraire, le problème devient plus complexe et il est nécessaire de trouver un acide dont la constante d'acidité est connue dans ce solvant. (réf.9).

III.1.3 Choix d'un milieu pour un titrage acido-basique:

La théorie d'interaction protolytique fournit les informations nécessaires concernant l'influence des différents facteurs agissant sur la force de protolyse et donne la possibilité de prévoir les propriétés acido-basiques dans un solvant donné.

Exemple: la force acide augmente avec la diminution de l'acidité propre de $\{SH_2^+\}$ du solvant. Cela signifie une augmentation de son caractère basique et de son énergie de solvation ainsi que de sa base correspondante B.

Ceci peut également s'observer avec l'augmentation de la constante diélectrique du solvant et du moment dipolaire de ses molécules. C'est pour cette raison qu'il est nécessaire de choisir pour le titrage des acides faibles un milieu du type (3a,3b,4a,4b,1b).

On peut prévoir un effet de différenciation pour les acides faibles dans des solvants qui ne contiennent pas de groupements hydroxyles et ayant des constantes diélectriques faibles et donc une énergie de solvation des molécules et des anions différentes par rapport à celle de l'eau.

Pour le titrage d'un mélange d'acides, on utilise un solvant du type 5b.

La force des bases avec la diminution de la basicité de l'ion S^- du solvant; C'est à dire l'augmentation de son énergie de solvatation et de l'acide correspondant A.

Par ailleurs, le titrage des bases faibles doit être effectué dans des solvants du type (2a,2b,1a,5a).

Il est à noter qu'il est presque impossible d'obtenir complète satisfaction face aux exigences de choix d'un solvant donné. En pratique, aucun n'est idéal pour pour les acides et les bases faibles en raison des conditions propres à leur acidité. Dans ce sens, l'utilisation d'un mélange de solvants présente un intérêt évident.

On peut prévoir les conditions de titrage dans des solvants amphiprotiques (avec $\epsilon > 20$) sur la base des données suivantes: concentration, constante protolytique et constante d'autoprotolyse du solvant.

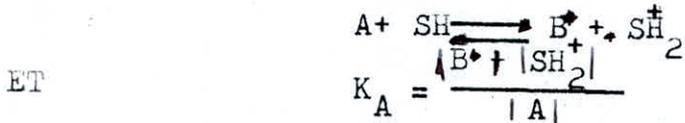
Les interactions acido-basiques dans un solvant amphiprotique avec $\epsilon < 20$ sont assez complexes en raison de la formation de paires d'ions. Dans un solvant de ce type, la dissociation du titrant ne pourrait être complète. Ainsi, il est nécessaire de connaître toutes les constantes d'équilibre mis en jeu.

Le titrage en milieu amphiprotique dont $\epsilon > 20$ est également difficile à prévoir de par l'existence de plusieurs liaisons entre l'acide A et sa base conjuguée. De même, pour les solvants amphiprotiques dont $\epsilon < 20$ toute prévision est impossible. (réf.10).

III.1.4 Bases théoriques des titrages acido-basiques:

La méthode de prévision du pH dans un solvant amphiprotique est la même pour le cas de l'eau.

La constante de protolyse pour la réaction est:



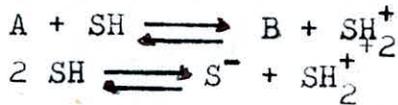
où A et B sont des couples acido-basiques conjugués.

$$|SH_2^+| = K_A \cdot \frac{|A|}{|B|}$$

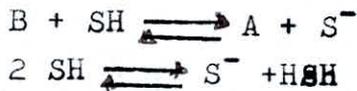
Il découle de la théorie de BRONSTED que la somme des acides obtenus est égale à la somme des bases:

$$|SH_2^+| = K_A \cdot \frac{|A|}{|B|} = |B| + |S^-|$$

Puisque les systèmes protolytiques sont les suivants:



D'autre part, on a :



Il s'en suit que:

$$|S^-| = |A| + |SH_2^+|$$

Si la concentration des acides est égale à C_A , elle sera partagée de la manière suivante:

$$C_A = |A| + |B|$$

donc:

$$|A| = C_A - |B| = C_A - |SH_2^+| + |S^-|$$

Par analogie: $C_B = |B| + |A|$

et $|B| = C_B - |A| = C_B + |SH_2^+| - |S^-|$

en remplaçant A et B dans l'équation, on aura:

$$|SH_2^+| = K_A \cdot \frac{|A|}{|B|}$$

d'où l'on obtient l'équation générale de la concentration des ions SH_2^+ :

$$|SH_2^+| = K_A \cdot \frac{C_A - |SH_2^+| - |S^-|}{C_B + |SH_2^+| - |S^-|}$$

ou bien:
$$pH_{SH} = pK_A + \lg \frac{C_B + |SH_2^+| + |S^-|}{C_A + |SH_2^+| + |S^-|}$$

C'est une fonction du 3^o degré qui peut être facilement résolue en faisant des approximations réelles.

Cas d'un solvant acide: ON A $C_B = 0$. L'expression devient:

$$SH_2^+ = K_A + \frac{C_A + |SH_2^+| + |S^-|}{|SH_2^+| - |S^-|}$$

on sait par ailleurs qu'on a:

$$|S^-| = \frac{K_{SH}}{|SH_2^+|}$$

Dans le cas où $pH < 6$, $|S^-|$ est beaucoup plus petit que $|SH_2^+|$ et est négligeable devant ce dernier, on a alors:

$$|SH_2^+|^2 = K_A [C_A - |SH_2^+|]$$

Dans cette expression, les simplifications sont possibles car dans un certain nombre de cas, $|SH_2^+|$ est négligeable devant C_A . IL s'en suit que l'expression devient :

$$|SH_2^+|^2 = K \cdot C_A$$

D'où $\text{pH}_{\text{SH}} = \frac{1}{2} \text{pK}_A - \frac{1}{2} \lg C_A$

L'expression $|\text{SH}_2^+| = K_A \cdot [C_A - |\text{SH}_2^+|]$ est valable pour un acide assez fort.

Cas d'un acide fort: La protolyse est totale et l'on a:



Il s'en suit que:

$$|\text{SH}_2^+| = C_A$$

Et par conséquent:

$$\text{pH} = - \lg C_A$$

Cas d'un solvant basique: Dans la formule générale $C_A = 0$ et en prenant

$|\text{SH}_2^+|$ et $|\text{S}^-|$, on obtient:

$$|\text{SH}_2^+| = K_A \frac{|\text{S}^-|}{C_B} = K_A \cdot \frac{K_{\text{SH}}}{C_B \cdot |\text{SH}_2^+|}$$

on obtient :

$$|\text{SH}_2^+|^2 = K_A \cdot K_{\text{SH}} \cdot C_B$$

donc:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_{\text{SH}} + \frac{1}{2} \text{pK}_A - \frac{1}{2} \lg C_B$$

Cas d'une base forte: on a $B + \text{SH} \longrightarrow A + \text{S}^-$

donc: $C_B = |\text{S}^-|$

et : $|\text{SH}_2^+| = \frac{K_{\text{SH}}}{C_B}$

donc:

$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{SH}} - \lg C_B$$

- pH d'un mélange acide-base conjuguée:

Dans ce cas, dans la formule générale $|S^-|$ et $|SH_2^+|$ sont sous forme ionique. A l'équilibre, ils sont petits devant C_A et C_B , alors, on a:

$$|SH_2^+| = K_A \frac{C_A}{C_B}$$

et

$$pH = pK_A + \lg \frac{C_B}{C_A}$$

- mélange de deux couples acides-bases:



$$pH = pH_1 = pK_1 + \lg \frac{|B_1|}{|A_1|}$$

$$pH = pH_2 = pK_2 + \lg \frac{|B_2|}{|A_2|}$$

on a alors :

$$\begin{aligned} 2 pH &= pK_1 + \lg \frac{|B_1|}{|A_1|} + pK_2 + \lg \frac{|B_2|}{|A_2|} \\ &= \frac{1}{2} (pK_1 + pK_2) + \lg \frac{|B_1||B_2|}{|A_1||A_2|} \end{aligned}$$

à l'équilibre; on a $|B_1| = |B_2|$, alors:

$$pH = \frac{1}{2} (pK_1 + pK_2) + \lg \frac{|B_2|}{|A_1|}$$

quand les quantités A_1 et B_2 sont égales, on a le point équivalent.
quand les quantités A_1 et B_2 sont égales on a :

$$pH = \frac{1}{2} (pK_1 + pK_2)$$

III.1.5 Titre au mélange acido-basique

On obtient du titrage acido-basique par la mesure de la concentration de la substance à tester par mesure du volume de la solution titrante réagissant avec la solution à tester selon la réaction stoechiométrique de transfert de protons.

Suivant la force des protolytes, on distingue les différents cas suivants:

- acide fort, base forte;
- base forte, acide fort;
- acide faible, base forte;
- base faible, acide fort;
- acide faible, base faible;
- base faible, acide faible.

Les deux premiers ont pour source la même réaction de protolyse dont les produits sont SH_2^+ et S^- et seront étudiés conjointement.

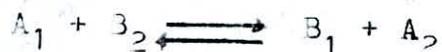
Les deux suivants sont identiques en raison de la force des protolytes faibles caractérisées par la constante d'acidité K_a .

Le dernier cas n'est presque pas applicable en pratique. Un mélange de protolytes peut être considéré comme un milieu où les forces et les concentrations de protolytes peuvent être différents en envisageant le changement de concentration des composants réagissants. au cours du titrage, on peut obtenir une prévision des conditions de la réaction dans un solvant donné.

La représentation graphique de la concentration du composé à titrer en fonction de la quantité du titrant est la courbe de titration à partir de laquelle, on peut prévoir les conditions et les possibilités de titrage. Pour établir ce tracé, il est nécessaire de connaître à l'équilibre de tous les processus protolytiques d'un système donné. Ceci s'effectue par exemple par calcul point par point de l'évolution du pH de la solution.

En fonction du titrant à ajouter et pour simplifier les calculs, on pourra négliger certains facteurs. On ne tiendra pas compte de la dilution au cours du titrage et on travaillera avec des concentrations au lieu des activités et avec un pH simplifié.

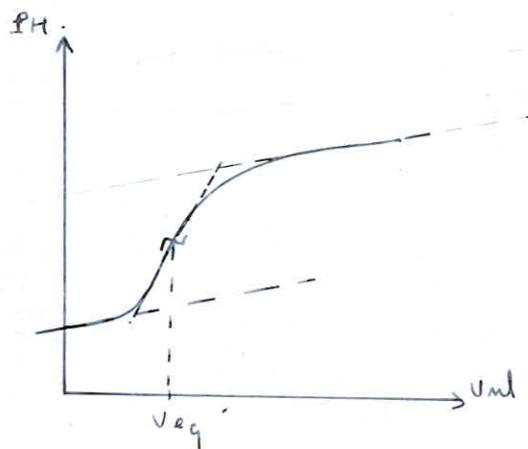
La partie la plus importante de cette courbe est le domaine de l'interaction stoechiométrique correspondant à la partie équivalente qui, dans le cas d'une réaction acido-basique exprime l'équilibre :



La variation brute de $\lg A_1$ ou $\lg \frac{A_1}{B_1}$, en fonction de la quantité du titrant utilisé.

En pratique, il est très rare que lors d'un titrage le point équivalent coïncide avec le point d'inflexion. Généralement, on considère que l'erreur est suffisamment faible pour être admise si la différence entre les deux points est très petite.

Cette partie équivalente correspond en fait à la zone où le processus de neutralisation reste dans les limites de précision (99,9 à 100,1 %). Cela revient à dire que le titrage est réalisé avec une erreur de $\pm 0,1\%$. Ainsi, un titrage peut être arrêté non seulement au point d'inflexion mais dans un intervalle plus vaste. Plus grande est la partie équivalente meilleure est la précision du titrage.



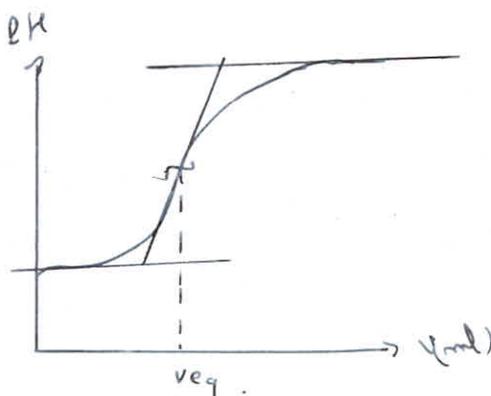
III.2 Méthode de la détermination du point équivalent.

Comme nous l'avons vu précédemment, la zone la plus importante d'une courbe de titrage est la partie équivalente et plus précisément le point équivalent. Il existe deux méthodes de détermination de ce point: - à l'aide d'un indicateur coloré
- par étude graphique.

Avec indicateur: Cette méthode est basée sur le choix d'un colorant acido-basique adéquat ajouté à la solution et dont la couleur change en fonction du pH. Permettant ainsi de repérer la fin du titrage pour arrêter celui-ci dans la partie équivalente.

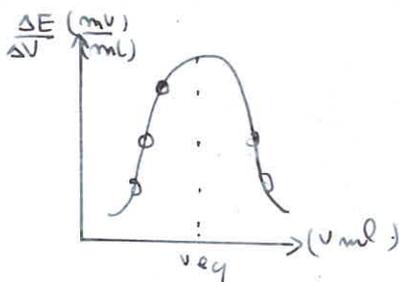
Il est à noter que si cette partie est supérieure à 2 unités pH, un indicateur convenablement choisi donnera une précision satisfaisante. Dans le cas contraire, l'utilisation d'un indicateur devient impossible. C'est pourquoi il est préférable dans cette méthode de connaître le pH faisant virer l'indicateur dans le solvant utilisé.

Méthode potentiométrique: Les courbes expérimentales de titrage peuvent donner directement la possibilité de repérer le point équivalent en traçant les tangentes aux paliers, en prenant ensuite la demie-distance séparant ces deux tangentes, on obtient le point équivalent.



Mais cette méthode ne donne pas toujours des résultats satisfaisant particulièrement dans le cas de dosage de protolytes faibles. La partie équivalente étant parfois très réduite. Pour pallier à ce défaut; il a fallu mettre au point d'autres méthodes.

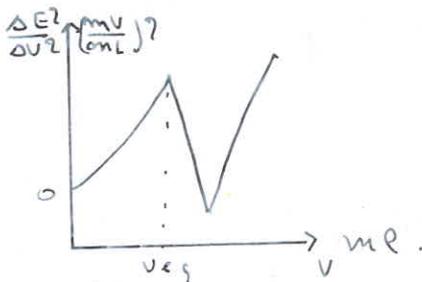
Méthode différentielle: Elle consiste en une représentation de la première dérivée de la courbe de titrage en fonction du volume exprimé en ml. Pour chaque portion de variation de volume, on a la variation correspondante de pH ou de E. En reportant $\frac{\Delta E}{\Delta V}$ en fonction du volume, on a:



ON peut voir que d'après cette courbe, le point équivalent est donné par le maximum.

On peut également porter sur une courbe:

$$\frac{\Delta E^2}{\Delta V^2} = f(V \text{ ml}), \text{ on a:}$$

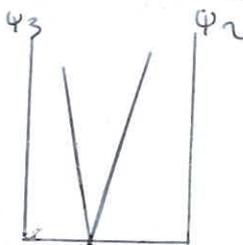


On remarque d'après ces graphes que les méthodes différentielle s ne donnent de bons résultats que si et seulement si on a des données très proches du point équivalent. Ce qui techniquement est très difficile à réaliser en raison de l'instabilité de l'électrode à ce niveau.

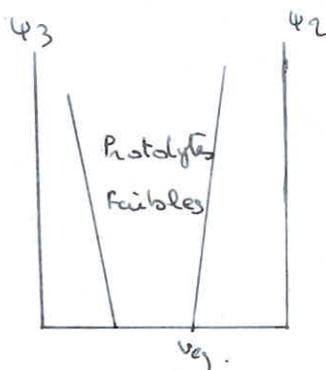
Méthode de GRAN: Elle est connue depuis bien longtemps et connaît un regain d'intérêt et voit son utilisation devenir de plus en plus fréquente.

Elle consiste en une transformation des courbes de titrage en deux droites se coupant à l'axe des abscisses pour donner le point équivalent à partir de fonctions mathématiques déterminées.

Non seulement cette méthode offre la possibilité de lire le volume équivalent avec précision mais elle utilise des points qui peuvent en être un peu éloignés. On a ainsi la capacité de travailler avec une cellule non étalonnée et une solution standard permettant une application à des dosages potentiométriques dans des milieux non aqueux.



Cette méthode est également très convenable lorsque l'on titre un mélange de protolytes. Ces derniers pouvant être séparés s'ils diffèrent d'une unité de pK_A .



$$\psi_2 = V \cdot 10^{\frac{-E}{0,05914}}$$

$$\psi_3 = V \cdot 10^{\frac{E}{0,05914}}$$

$V = V$ du titrant + V_0 du solvant
 V = volume du titrant.

III.3 Courbes théoriques de titrage:

L'échelle de pH du solvant dans lequel se produit la réaction est l'une des composantes qui déterminent la longueur de la partie équivalente de la courbe de titrage. Cette dernière est fonction de la constante d'autoprotolyse du solvant.

Etant donné que la limite du domaine acide et du domaine basique dépendent de la concentration en S^- et SH_2^+ du solvant, il est recommandé pour un titrage acido-basique, un solvant ayant une petite constante de protolyse (auto-), comme le méthanol $pK_{SH} = 17$; l'éthanol $pK_{SH} = 19$; DMSO $pK_{SH} = 33$.

La deuxième composante étant la force acido-basique des couples réagissant, en pratique, il est nécessaire que l'un des protolytes réagissant soit fort. De là, on choisit un solvant dont le système protolytique est fort.

Un troisième facteur qui a aussi une très grande importance est la concentration du composant réagissant. Plus les concentrations sont grandes plus la partie équivalente est grande;

En regard de ces trois facteurs, on peut conclure que l'utilisation des solvants avec des échelles de pH longues et la possibilité d'avoir des systèmes protolytiques forts permettant d'avoir avec une grande précision des composants de faible concentration. C'est pour cela que nous considérons que le solvant mixte DMSO 80 % / eau 20 % représente un milieu très favorable pour des dosages acido-basiques.

Ce solvant étant un milieu individuel pour les réactions du type HA et BH^+ avec une base forte:



où S^- représente la base forte existant dans le solvant.

Ces valeurs de pK sont de l'ordre de . Ils peuvent être titrés avec une précision de l'ordre de 0,1 à 0,2 % en utilisant comme indicateur la phénol-phtaléine qui passe du bleu à l'incolore.

Courbes de titrage:

- acide faible par une base forte en milieu aqueux:

Exemple de calcul pour le tracé d'une courbe théorique de titrage d'un acide faible par une base forte.

Soit x la proportion de soude ajoutée à la solution acide de concentration initiale $C_0 = 10^{-1} M$. Le tableau suivant indique les concentrations des différentes espèces mises en jeu au cours du titrage.

x	HCOOH	OH ⁻	HCOO ⁻
0	$C_0 = 10^{-1}$	0	0
<1	$C_0(1-x)$	0	$C_0 \cdot x$
1	0	0	C_0
>1	0	$C_0(1-x)$	C_0

On peut dire que la variation du pH au cours du titrage en est déductible:

x= 0 solution acide faible seul

$$pH = \frac{1}{2} pK_A - \frac{1}{2} \lg C_0 = 2,35$$

x=1 solution du mélange acide formique-formiate

$$pH = pK_A + \lg \frac{|HCOO^-|}{|HCOOH|} = 3,7 + \lg \frac{x}{1-x}$$

x= 0,5 pH = 3,7

x=0,99 pH= 5,7

x= 0,999 pH= 6,7

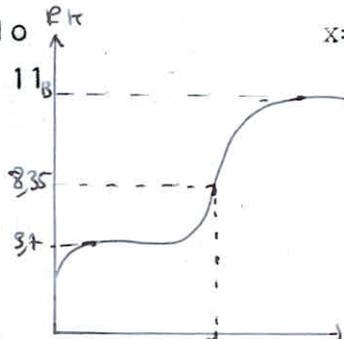
$x=1$ solution de formiate:

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{pK}_A + \frac{1}{2} \lg C_0 = 8,35$$

$x=1$ solution de base forte :

$$\text{pH} = 14 + \lg \text{OH}^- = 13 + \lg (x-1)$$

$$\begin{array}{l} x = 1,001 ; \text{pH} = 10 \\ x = 1,01 ; \text{pH} = 11 \end{array} \quad \begin{array}{l} x = 2 ; \text{pH} = 13 \end{array}$$



-Titrage d'un mélange d'acide faibles par une base:

L'acide fort réagit le premier.

Exemple: acide borique et acide benzoïque; l'acide borique étant le plus fort, il réagit le premier.



$$K = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-]} = \frac{K_1}{K_2} = \frac{10^{-4,2}}{10^{-14}} = 10^{-9,8}$$

$$K' = \frac{[\text{BO}_2^-]}{[\text{HBO}_2] \cdot [\text{OH}^-]} = \frac{K_2}{K_1} = \frac{10^{-9,2}}{10^{-14}} = 10^{-4,8}$$

Soit x , la proportion de soude ajoutée jusqu'au point équivalent et x' , celle ajoutée au premier au deuxième point équivalent.

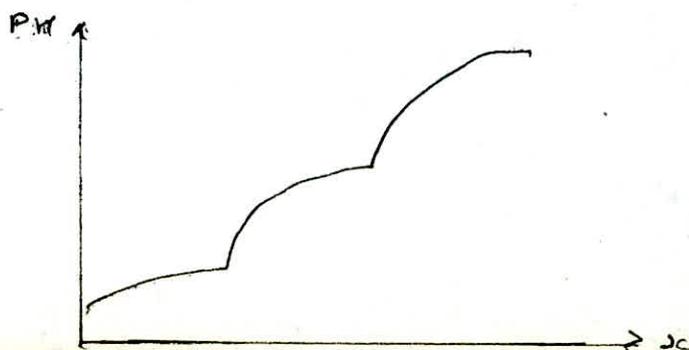
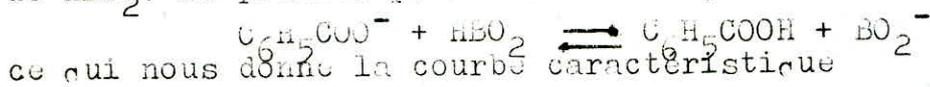
x	C_6H_5COOH	$C_6H_5COO^-$	pH
0	$C_0 = 10^{-1}$	0	$\frac{1}{2} pK_1 - \frac{1}{2} \lg C_0 = 2,6$
1	$C_0(1-x)$	$x C_0$	$4,2 + \lg \frac{x}{(1-x)}$
1	0	C_0	$\frac{1}{2}(pK_1 + pK_2) = 6,7$

Au premier point équivalent, on a un mélange de base $C_6H_5COO^-$ $10^{-1}M$ et d'acide HBO_2 $10^{-1}M$. Le pH est donc égal à la demie somme des pK_A .

Pour la deuxième réaction, une nouvelle variable est introduite x' telle que: $x' = x - 1$.

x	HBO_2^-	BO_2^-	OH^-	Ph
0 1 ^{er} p.e.c	$C_0 = 10^{-1}$	0	0	6,7
< 1	$C_0(1-x')$	$x' C_0$	0	$9,2 + \lg \frac{x'}{1-x'}$
1 2 ^{ème} p.e.c	0	C_0	0	$7 + \frac{1}{2}pK_2 + \lg C_0 = 11,1$
> 1	0	C_0	$(x'-1)C_0$	$13 + \lg(x'-1)$ $13 + \lg(x+2)$

La quantité de la 1^{re} réaction est limitée par la présence de HBO_2 . Au premier point équivalent, on a en effet l'équation:



PARTIE

EXPERIMENTALE

CHAPITRE I
PREPARATION DES SOLUTIONS ET DES SUBSTANCES UTILISEES
ET APPAREILLAGE

Toutes les solutions utilisées ont été préparées à partir de substances pures pour analyses et réalisées dans de l'eau distillée bouillie.

1.1 Solutions aqueuses:

1.1.a) : Solution aqueuse de KOH 0,1 N: après avoir pesé 6g de KOH, nous les mettons dans une fiole jaugée de 1 litre que nous complétons au trait de jauge avec de l'eau distillée.

1.1.b): Solution aqueuse de HCl 0,1 N : nous avons pris dans l'éprouvette graduée 9ml d'HCl que nous avons placé dans une fiole jaugée que nous complétons avec de l'eau distillée.

1.2 Solutions préparées dans des solvants non aqueux:

1.2.a): Solution de KOH dans le DMSO 10^{-2} N: nous prenons un volume de KOH aqueux 10^{-1} N que nous diluons dix fois avec le DMSO.

1.2.b): Solution de HCl dans le DMSO (10^{-2} N): nous prenons comme précédemment une quantité bien déterminée de HCl (10^{-1} N) que nous diluons dix fois avec le DMSO.

1.2.c): Solution d'hydroxide de potassium (0,1N) dans l'isopropanol
 Dans un litre d'isopropanol anhydre, nous ajoutons 6g de KOH. Après ébullition de 10 minutes pour faciliter la dissolution, nous laissons reposer 48 heures. Nous filtrons le surnageant sur entonnoir en verre fritté de faible porosité. La conservation se fait en flacon de verre neutre.

2 Préparation du solvant de titration :

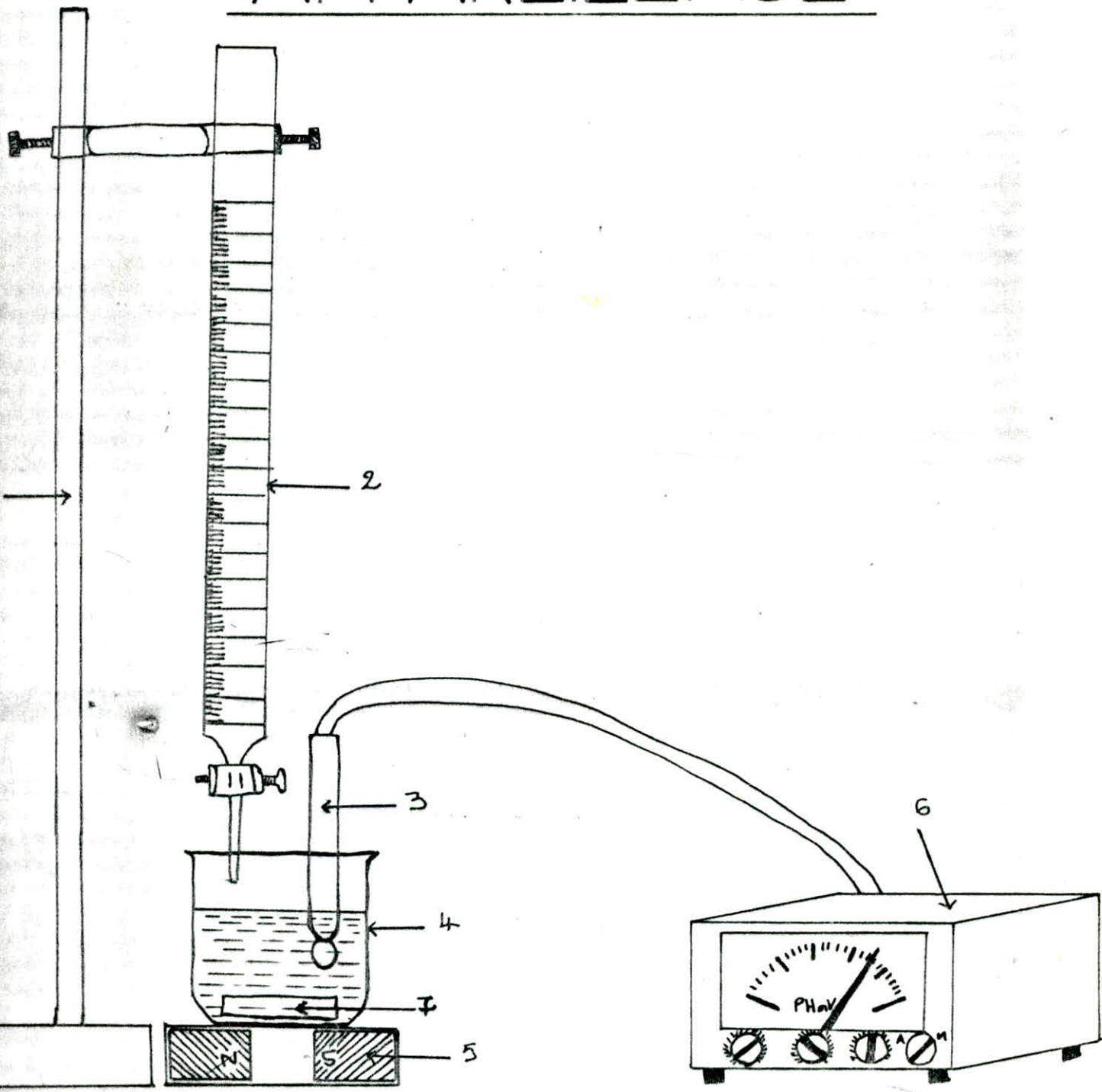
2.1 Solvant de titration alcoolique: nous ajoutons 500ml de toluène et 5 ml d'eau à 495 ml.

2.2 Solvant de titration DMSO 80 %/eau 20 %: Dans une fiole jaugée de 1 litre, nous avons mélangé 800 ml d'eau avec 200 ml de DMSO.

3 Préparation de Na_2CO_3 : La prise d'essai est déshydratée par passage au four à 300°C pendant 24 heures et mise au dessiccateur.

APPAREILLAGE

62



Légende:

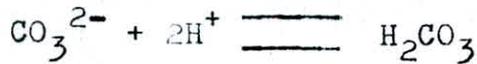
- 1 Statif.
- 2 Burette.
- 3 Electrode Combinée.
- 4 Bécher.
- 5 Moteur.
- 6 PH mètre Voltmètre.
- 7 Aimant agitateur.

CHAPITRE II

ETALONNAGE DES SOLUTIONS UTILISEES3.1 Etalonnage de la solution aqueuse d'HCl (0,1N) :

3.1A: Mode opératoire: après avoir pesé 0,1g de Na_2CO_3 , préalablement préparé, et après l'avoir placé dans un bécher rempli de 20 ml d'eau distillée, nous avons fait un dosage avec la solution d'HCl aqueux 0,1N en présence de méthyl-orange comme indicateur coloré jusqu'à obtention du virage.

3.1B : Résultats et interprétation: La réaction ayant lieu lors de ce dosage est :



Le calcul de la normalité d'HCl se fait comme suit:

$$\text{Soit } \text{Na}_2\text{CO}_3 = N_1$$

$$N_{\text{HCl}} = N_2$$

$$V_{\text{HCl}} = V_2$$

$$m_1 = \text{prise d'essai de } \text{Na}_2\text{CO}_3$$

$$\text{On a } M_1 = \frac{m_1}{53} \text{ et } N_1 = N_2 \cdot V_2$$

$$\text{d'où : } N_2 = \frac{N_1}{V_1} = \frac{m_1}{53,00 \cdot 10^{-3}} \cdot \frac{1}{V_2}$$

précision des mesures : utilisation de la méthode statistique:

$$\text{moyenne } \bar{N}_2 = \frac{N_{2i}}{n}$$

n étant le nombre de mesures

N_{2i} les différents N_2 calculés

$$\text{écart type} = \frac{\sqrt{\sum (N_2 - N_{2i})^2}}{n-1}$$

$$\text{Test} = \frac{N - \bar{N}_i}{6}$$

Pour le test, on a procédé comme suit:
Soit n le nombre de mesures. Nous calculons le test et nous voyons si les valeurs obtenues sont inférieures à la valeur du test qui est donnée par le tableau pour la valeur de n . Sinon, il faut éliminer la valeur qui est plus grande. ON refait alors les calculs avec le nombre d'essais restants:

n	3	4	5	6	7
T	1,41	1,63	1,87	2,00	2,09

Limite de confiance:

$$\bar{x} - t < x < \bar{x} + t$$

t étant tiré du tableau.

n-1	1	2	3	4	5	6	7	8
t=	12,7	4,3	3,2	2,8	2,6	2,5	2,2	2,7

D'après le tableau n°3, $N_2 = 0,101 \pm 0,002$

2°) Etalonnage de la solution KOH dans le DMSO (0,01N):

a) Mode opératoire: Cet étalonnage a été fait potentiométriquement comme solution d'étalonnage, nous avons pris la solution 0,01N d'HCl dans le DMSO.

b) Résultats: Du tableau n°4 qui nous donne la variation du potentiel en fonction du volume de la solution de KOH dans le DMSO, nous avons tiré la courbe de titrage n°1 et les fonctions de GRAN qui nous ont donné le point équivalent.

$$V_{\text{eq}} = 31,60 \text{ ml} ; V_3 = \text{volume de HCl} = 25,00 \text{ ml}$$

$$N_3 = \frac{0,00101 \cdot 25}{31,6} = 0,00799$$

$$N_3 = 0,00799$$

3°) Etalonnage de la solution de KOH dans de l'isopropanol:

a) Mode opératoire: cet étalonnage a été fait comme précédemment, c'est à dire potentiométriquement, avec comme solution d'étalonnage la solution d'étalonnage HCl 0,1N aqueux.

b) Résultats: Du tableau n°5, qui nous donne la variation du potentiel en fonction du volume de solution de KOH dans l'isopropanol, nous avons tracé la courbe de titrage n°2 et les fonctions de GRAN correspondantes qui nous ont donné le point équivalent avec précision.

$$V_{\text{éq}} = 25 \text{ ml}; \quad V_4 = \text{volume de HCl aqueux} = 25 \text{ ml}$$

$$N_4 = 0,101$$

$$N_4 V_4 = V_{\text{éq}} \cdot N_5$$

$$N_5 = \frac{N_4 V_4}{V_{\text{éq}}}$$

$$N_5 = \frac{0,101 \cdot 25}{25} = 0,101$$

$$N_5 = 0,101$$

513

essai n°	mg	V ₂ ml	N ₂	(N _{2i} - N ₁) ²	T
1	0,1138	21,40	0,1003	36.10 ⁻⁸	1,05
2	0,1065	20,00	0,1005	16.10 ⁻⁸	-0,75
3	0,1557	29,00	0,1013	16.10 ⁻⁸	0,88
4	0,0972	18,00	0,1018	81.10 ⁻⁸	1,58
5	0,1012	19,00	0,1005	16.10 ⁻⁸	0,75
			0,1009	0,0006	

Tableau n°3

:

0,0006

47

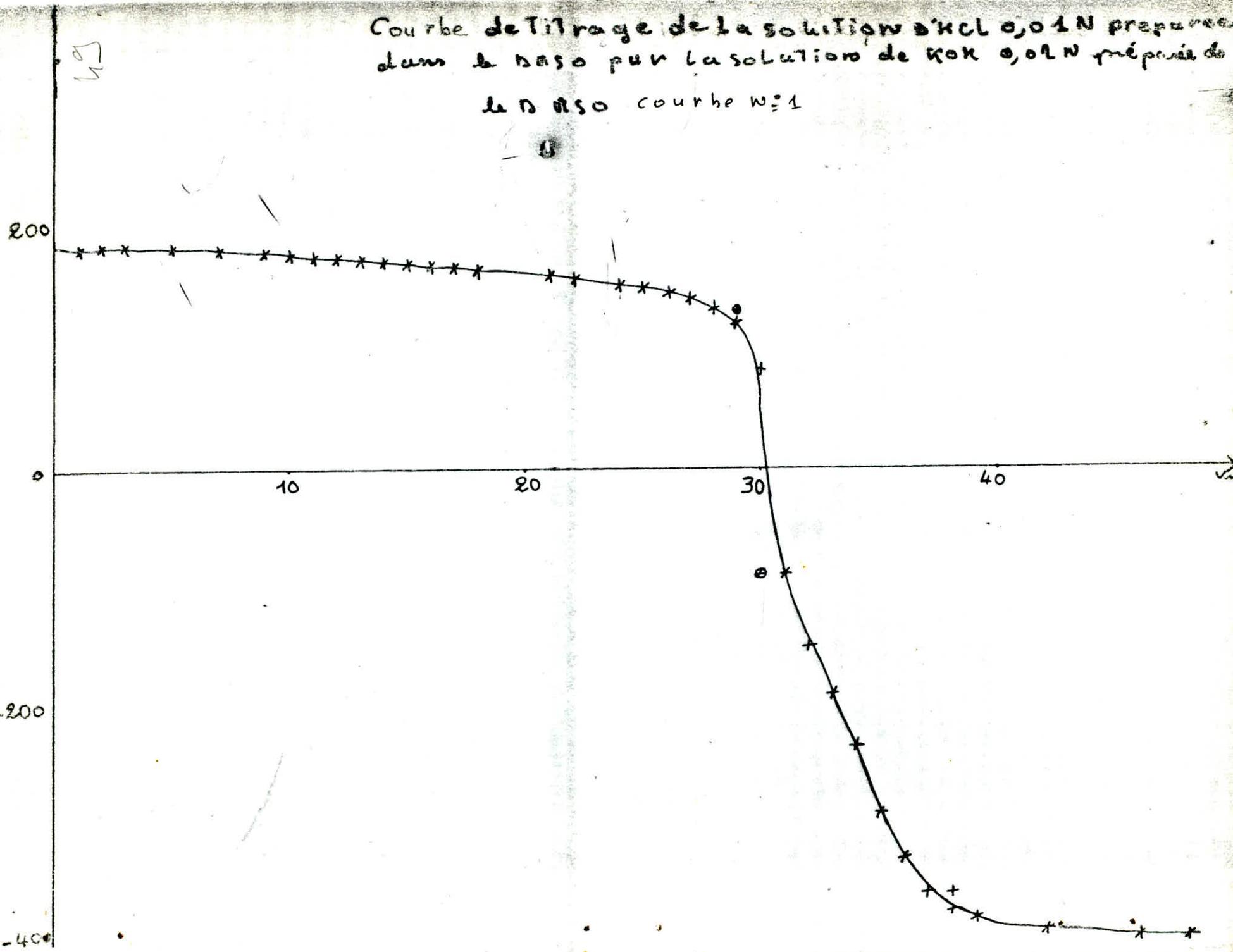
Tableau donnant la variation du potentiel en fonction du volume lors du titrage de l'acide α -N par le base α -Nales dans $\text{DMSO } 80\%$ eau 20% .

V ml	E m V	V ml	E m V
1,2	186	24	156
2	186	26,2	156
3	186	27	146
5	183	28	142
6	182	29	136
9	182	30	100
10	180	32	80
11	178	33	-90
12	178	34	-150
13	178	35	-192
14	178	36	-238
15	176	37	-280
16	170	38	-360
17	170	39	-375
18	165	40	-380
21	160	46	-395
22	158		

Tableau n° 4.

V _{mL}	pH	V _{mL}	pH
0,0	0,0	19,0	1,8
0,5	0,6	23,0	23,0
1,0	0,6	24,0	24,0
2,0	0,6	25,0	25,0
3,0	0,6	25,8	25,8
4,0	0,6	27,8	27,8
10,0	1,0	29,0	29,0
17,2	1,5	31,8	31,8

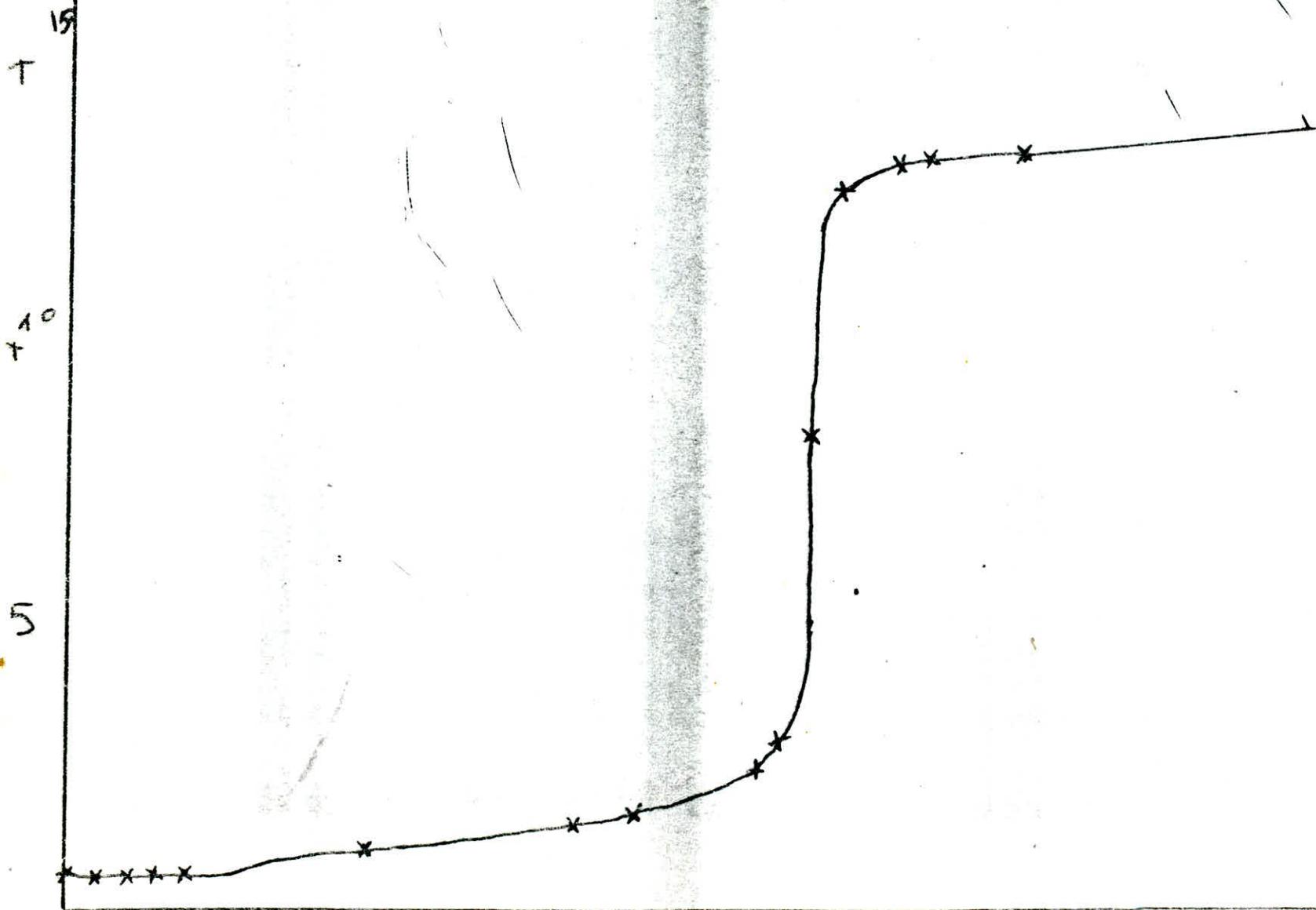
Courbe de titrage de la solution d'HCl 0,01 N préparée dans le baso par la solution de KOH 0,01 N préparée dans le baso courbe n°1



Courbe n°2

courbe de titrage de la solution préparée de l'isopropanol
par la solution aqueuse d'HCl.

courbe n°2



CHAPITRE III

TITRAGE DE L'HUILE MINÉRALE NAFTALIA SAE 40I Titrage par la méthode correspondant à l'ASTM D.665.58

La méthode étant très compliquée à réaliser (voir annexe), nous nous sommes proposés d'opérer comme suit:

1 Mode opératoire: Après avoir pesé 10g d'huile minérale dans un bécher, nous les dissolvons dans 6,25 ml de solvant? (isopropanol-toluène-eau) préalablement préparé et nous titrons avec KOH 0,101N préparé dans l'isopropanol.

2 Résultats: Des tableaux n°6.1;6.2;6.3;6.4. nous avons tracé les courbes de titrage 3.1/3.2/3.3/3.4 ainsi que les fonctions de GRAN correspondantes.

Détermination du point équivalent:

Le volume équivalent ne pouvant être trouvé directement des courbes en raison du fait que le " saut " n'y est pas net, nous avons utilisé pour évaluer ce volume, les courbes graphiques de GRAN qui nous donne un résultat avec une grande précision.

Détermination de l'indice d'acidité:

On a l'indice d'acidité totale, mgKOH/g d'huile = $\frac{A-B N_4 .56,1}{M}$

o) M = masse en grammes de la prise d'essai

N_4 = normalité de la solution alcoolique de KOH

B = volume équivalent pour le titrage de la prise d'essai. Du tableau n°8, nous voyons que nous avons: $T_4 - 0,4 < T \text{ mg KOH/g} < T_4 + 0,4$

$I_a \text{ mg KOH/g d'huile} = 0,7 \pm 0,4$
--

Interprétation: Les courbes que nous avons obtenues n'ont pas l'aspect des courbes théoriques usuelles et le "saut" correspondant à la partie équivalente n'est pas net. C'est pour cela que nous avons été dans l'impossibilité de déterminer le point équivalent directement à partir de ces courbes. Ceci nous permet de dire que la méthode est imprécise. Ce qui est confirmé par le calcul qui ne donne qu'une précision de 20%

Tableaux donnant la variation du potentiel en fonction du volume de graine. Les valeurs des fonctions de corrélation correspondent à μ_3 pour les titrages des acides des huiles correspondants à LKSTN n. 6658

V ml	E mV	$\mu_3 \cdot 10^3$	$\mu_2 \cdot 10^{-5}$
0	48,5	0	
0,3	52,5	39	
0,5	70,0	30	
1,0	92,5	27	
1,5	132,5	3,6	
2,0	177,5		0,6
2,5	210,0		2,3
3,1	232,5		5,6
3,5	250,0		11,1
4	262,5		18,3
4,5	270,5		25,03
5,2	280,0		36,6
6,2	292,5		60,42
8,2	297,5		75,54
10,2	297,5		77,62

6.1

6.2

V ml	E mV	$\mu_3 \cdot 10^4$	$\mu_2 \cdot 10^{-5}$
0	30,0	0	
0,2	30,0	682,0	
0,4	62,5	351,0	
0,6	82,0	241,3	
1,0	110,0	138,2	
1,6	152,5	42,3	
2,0	130,0	18,1	
2,5	210,0	0,7	
3,0	250,0		
3,5	242,5		5,0583
4	252,5		8,2908
5	275,5		12,3284
6	290,0		30,6314
7	295,0		54,6577
8	300,0		67,3693
9	302,0		83,0200
10	302,0		92,2860

Vml	E 10 ³ V	$\psi_2 \cdot 10^{-5}$	$\psi_3 \cdot 10^4$
0,0	-30,0		
0,3	-52,5		390
0,5	-67,5		360
1,0	-90,0		300
2,0	-160,0		39
2,5	-180,0		23
3,0	-200,0	1,57	
3,5	-210,0	2,34	
4,0	-225,0	4,23	
5,0	-242,5	8,43	
6,0	-252,5	12,70	
7,0	-260,0	17,25	
8,0	-262,5	19,29	
9,0	-262,5	19,66	
11	-262,5	20,11	

6.3

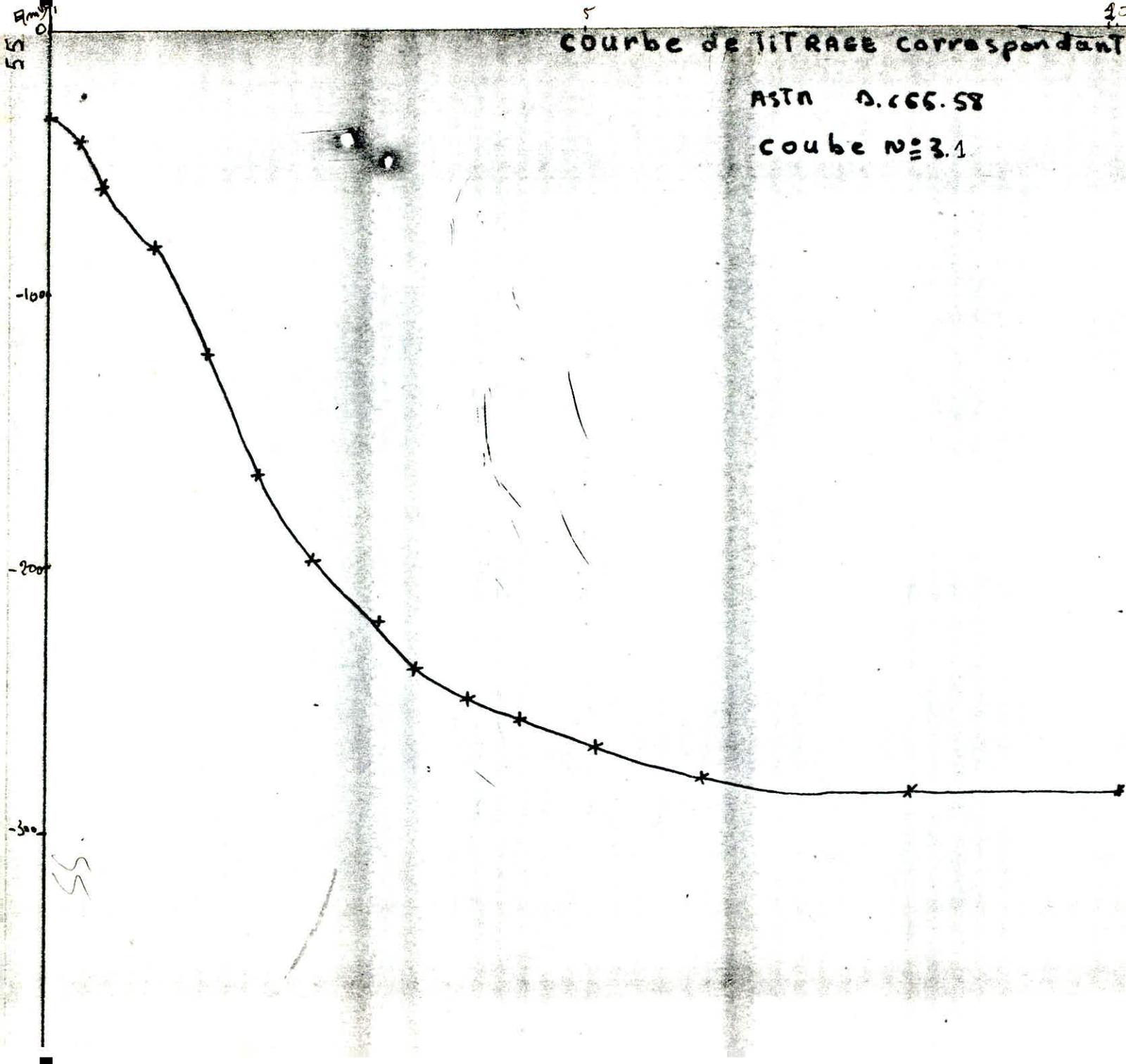
6.4.

Vml	E 10 ³ V	$\psi_3 \cdot 10^3$	$\psi_2 \cdot 10^5$
0	-42,5	0,00	
0,2	-47,5	30	
0,4	-50,5	57	
0,5	-57,5	53	
0,6	-87,5	33	
0,7	-100,0	14	
1	-112,5	13	
1,5	-130,0		0,149
2	-160,0		0,327
3	-180,0		0,722
4	-212,5		2,599
5	-227,5		4,729
6	-227,5		4,795

5 10 Unit
COURBE DE TITRAGE CORRESPONDANT A LA METHODE

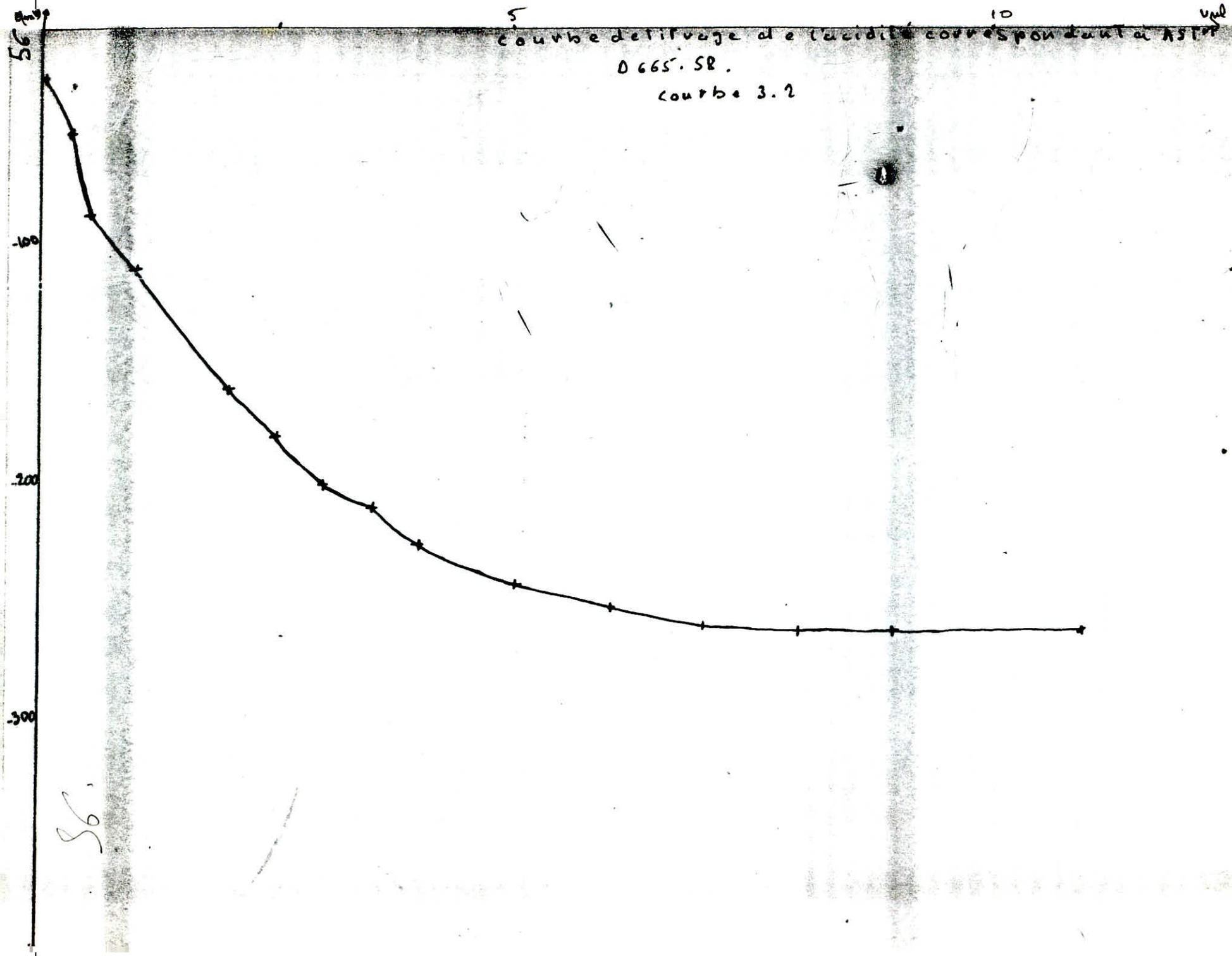
ASTN 0.66.58

coube N° 3.1



55

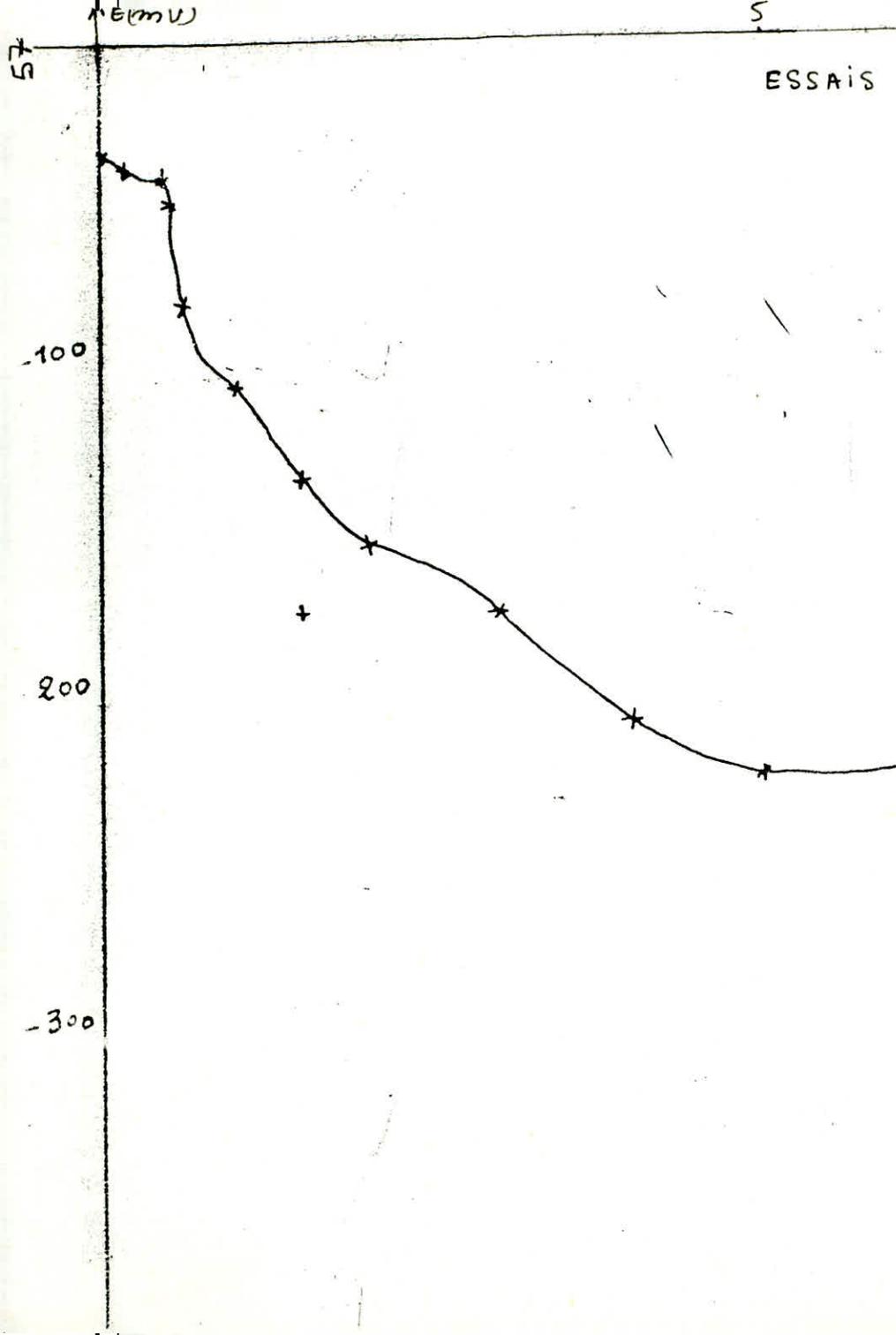
5 10
courbe de tirage de l'acidité correspondante à ASIP
D 665. SB.
courbe 3.2



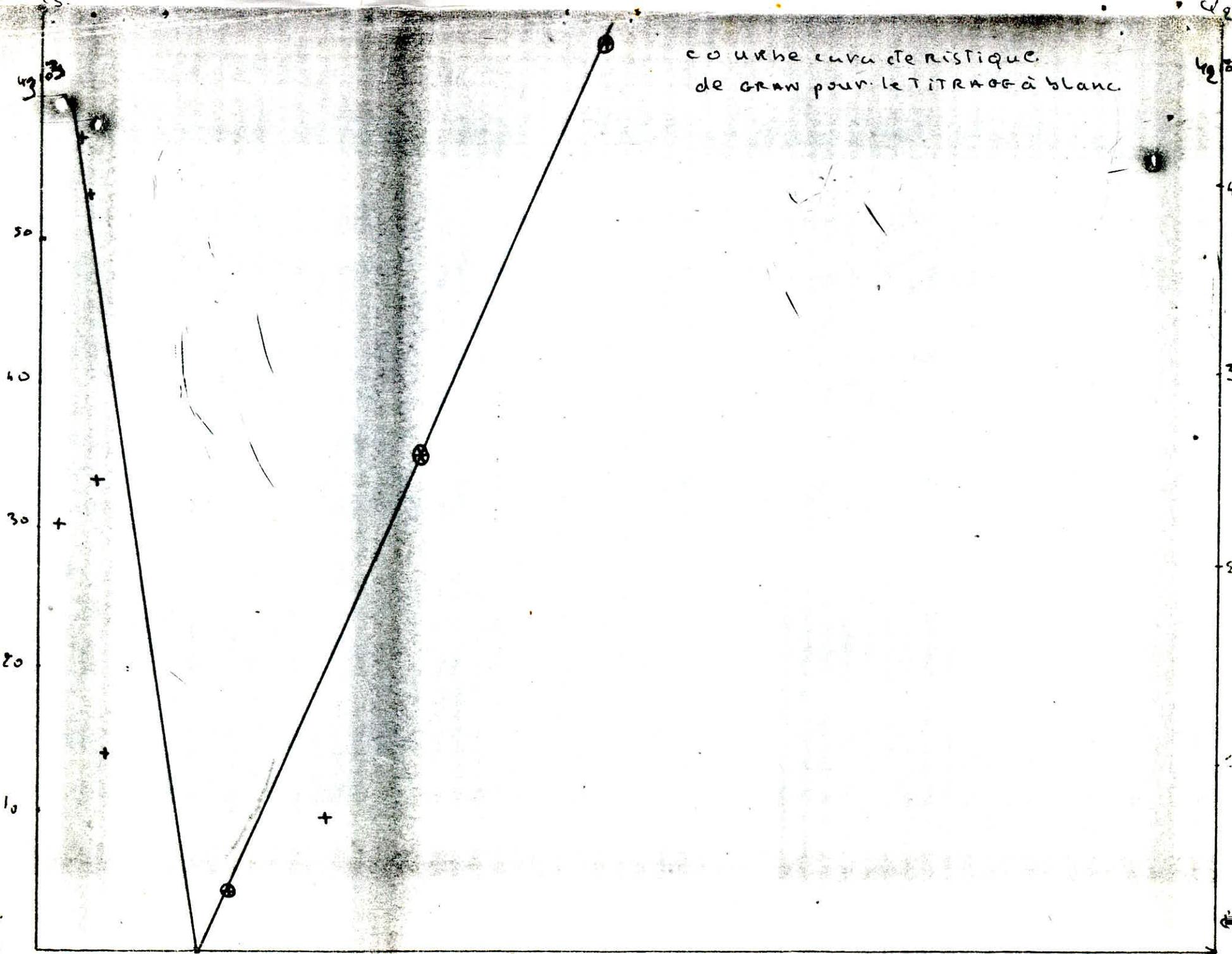
SB

5
ESSAIS A BLANC.

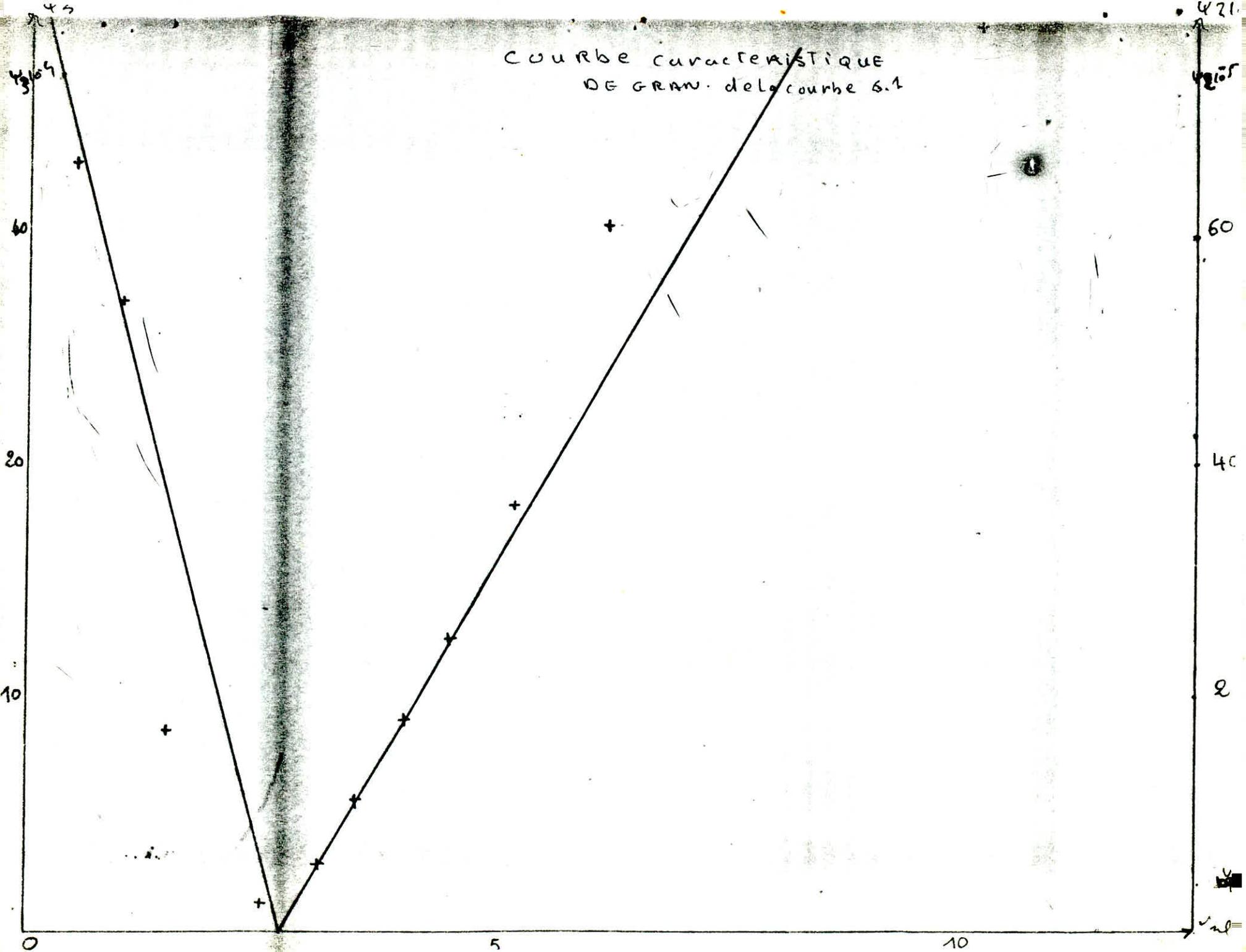
coube n° 3.4.



courbe caractéristique
de GRAN pour le TITRAGE à blanc.



COURBE CARACTERISTIQUE
DE GRAN. de la courbe 6.1



29) Titrage de l'huile minérale dans le DMSO 80% /eau 20%. 60

a°) Mode opératoire:

Après avoir pesé 10 g d'huile dans un bécher, nous les dissolvons dans 62,5 ml de solvant mixte DMSO 80% /eau 20%.

b°) Résultats:

Des tableaux n° 7.1/7.2/7.3/7.4 nous avons tracé les courbes de titrage 3.1/3.2/3.3/3.4 ainsi que les fonctions de GRAN et correspondantes.

Détermination du point équivalent:

Dans ce cas, le volume équivalent peut être déterminé de deux manières différentes. Premièrement, directement de la courbe de titrage, deuxièmement, à partir de la courbe de GRAN en prenant l'intersection de la fonction avec l'axe des abscisses.

c°) Détermination de l'indice d'acide:

$$\text{Indice d'acide} = \frac{V_{\text{éq1}} N_2 \cdot 56,1}{M}$$

$V_{\text{éq1}}$ = volume équivalent en ml.

N_2 = normalité de KOH dans le DMSO.

M = masse en mg de la prise d'essai.

D'après les résultats du tableau n°9, on a :

$$\boxed{\text{Ia mg KOH/g d'huile} = 0,87 \pm 0,03}$$

Interprétation:

Les courbes que nous avons obtenues ont l'aspect caractéristique de courbes usuelles de titrage des acides faibles par une base forte. La partie équivalente est bien nette, ce qui nous permet d'affirmer que nous avons une assez bonne précision. Ce qui est par ailleurs confirmé par les calculs effectués avec une erreur relative de 3,4%.

Il est à noter que nous avons eu de bonnes dissociations des protolytes, ce que l'on remarque d'après les courbes caractéristiques de GRAN qui mettent en évidence la présence de protolytes très faibles

Tableaux donnant les variations des potentiels en fonction du volume pour le titrage de l'acidité des huiles minérales dans le solvant mixte 80% ONSO 20% eau.

Vml	E 10^3 V	ΔE	Vml	E 10^{-3} V	ΔE	$\Delta E \cdot 10^{-5}$
0,0	-40	0,000	16,0	-110	0,221	
0,2	-40	0,042	16,5	-127,5	0,115	
0,4	-40	0,084	17,0	-140		0,179,
0,6	-40	0,126	18,0	-157,5		0,358
0,8	-40	0,169	19,0	-162,5		0,441
1,0	-40	0,211	20,0	-155		3,532
2,0	-40	0,422	22,0	-215		3,532
3,0	-40	0,632	24,0	-229		5,340
4,0	-40	0,843	26,0	-235		8,068
6,0	-40	1,265	28,0	-242,5		11,054
8,0	-40	1,686	30,0	-245		12,460
10,0	-42,5	1,913	32,0	-247,5		14,346
12,0	-47,5	1,389	34,0	-247,5		14,346
14,0	-57,5	1,493	36,0	-247,5		14,650

Tableau n° 7.1

Vml	$E10^{-3}V$	ψ	Vml	$E10^{-3}V$	ψ	$\psi \cdot 10^{-5}$
0,0	-15,0	0	7,00	60,0	0,677	
0,10	-25,0	0,033	7,50	62,5	0,859	
0,25	-32,5	0,071	8,00	62,5	0,702	
0,40	-47,5	0,063	8,50	62,5	0,746	
0,50	-47,5	0,079	9,00	62,5	0,798	
0,60	-47,5	0,095	9,50	62,5	0,834	
0,75	-52,5	0,097	10,00	65,0	0,797	
0,80	-52,5	0,104	10,50	67,5	0,759	
0,90	-52,5	0,117	11,00	82,5	0,443	
0,20	-57,5	0,128	11,60	85,0	0,424	
1,50	-60,0	0,145	12,00	87,5	0,398	
2,00	-60,0	0,194	14,00	130,0		0,1205
2,50	-60,0	0,242	16,00	222,5		4,527,
3,00	-60,0	0,290	18,00	280,0		43,523
3,50	-60,0	0,339	20,00	300,0		97,151
4,00	-60,0	0,387	22,00	315,0		178,402
4,50	-60,0	0,436	24,00	320,0		221,111
5,00	-60,0	0,484	25,00	325,0		230,919
6,00	-60,0	0,581	26,00	325,0		230,000
			24,00	325,0		371,021

Tableau : 7.2

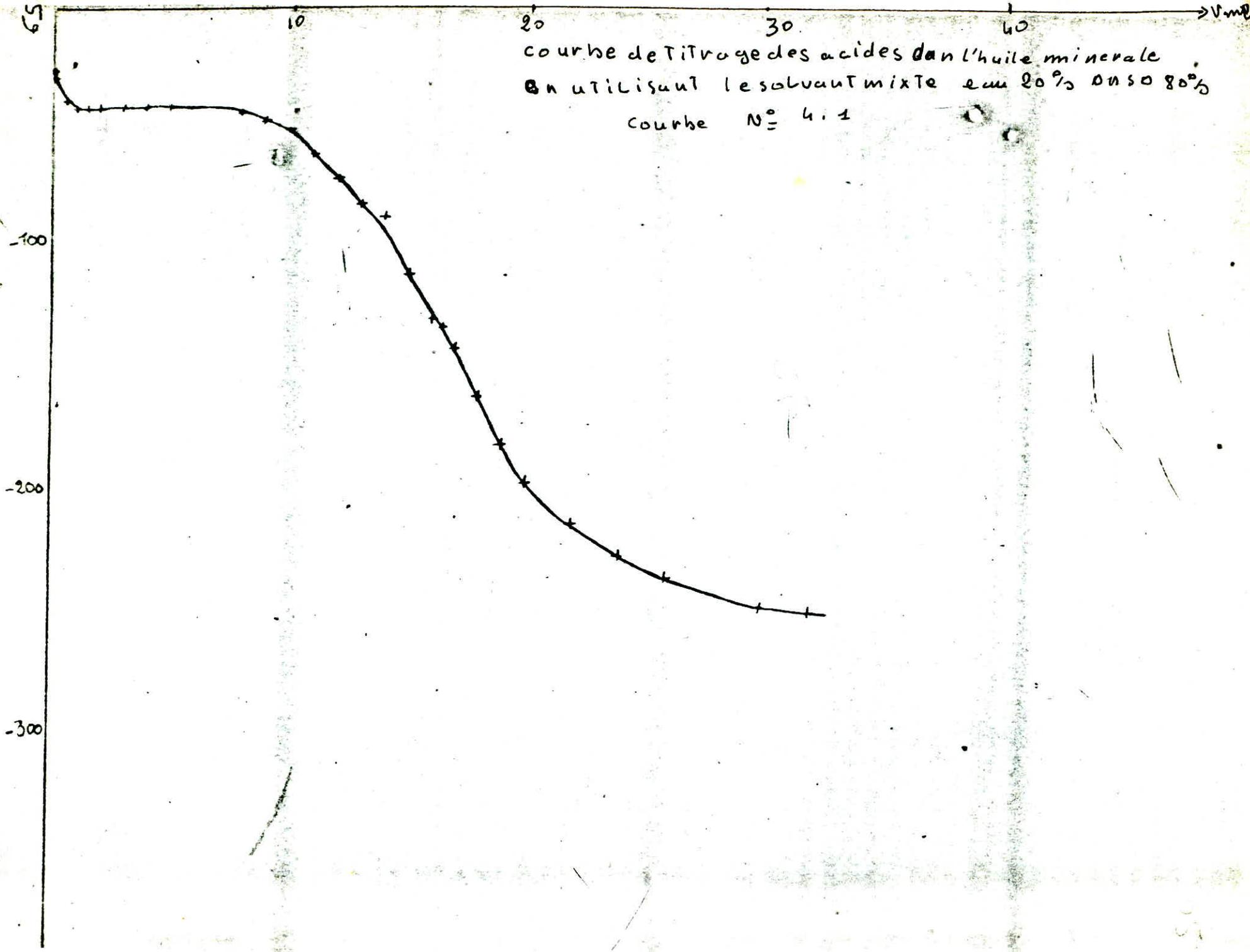
Vml	$E \cdot 10^3 V^{+3}$	ψ_2	Vml	$E \cdot 10^{-3}$	ψ_2	$\psi_2 \cdot 10^{-5}$
0	-15,0	0,000	11,0	-42,5	21,038	
0,5	-30,0	0,156	12,0	-45,5	1,8890	
1	-35,0	0,256	13,0	-60,0	1,2580	
1,5	-38,0	0,340	14,0	-82,5	0,5800	
2,1	-38,0	0,469	15,0	-102,5	0,2800	
3	-38,0	0,670	16,0	-137,5		0,17
4	-38,0	0,890	16,5	-150,0		0,27
5	-38,0	1,117	17,0	-170,0		
6	-38,0	1,341	18,0	-232,5		0,100
7	-38,0	1,564	19,5	-233,5		0,15
8	-38,0	1,788	20,0	-250,5		15,10
9	-38,0	2,011	21,0	-260,0		20,63
10	-39,5	2,149	21,5	-266,0		21,30

Tableau 7.3

Vml	E 10^3 V	ω_g	Vml	E 10^3 V	ψ_3	$\psi_{2,5}$
0	-28,0	0,00	13	-82,5	0,7524	
0,1	-30,0	0,030	14	-87,5	0,465	
0,2	-30,0	0,060	15	-112,5	0,138	
0,6	-40,0	0,126	16	-130,0		0,121
1	-42,5	0,191	16,5	-132,5		0,137
1,5	-42,5	0,287	17	-142,5		0,204
2	-42,5	0,382	18	-162,5		0,449
3	-42,5	0,574	19	-132,5		0,991
4	-42,5	0,765	20	-197,5		1,798
5	-42,5	1,148	22,1	-215,0		3,644
8	-45,0	1,388	24	-227,5		6,061
9	-47,5	1,416	26	-237,5		9,151
10	-52,5	1,296	28	-242,5		11,3685
11	-62,5	0,966	30	-250,0		15,559
12	-72,5	0,714	32	-252,5		17,519

Tabelle 7.4

courbe de titrage des acides dans l'huile minerale
en utilisant le solvant mixte eau 20% ou 80%
courbe N° 4.1



29

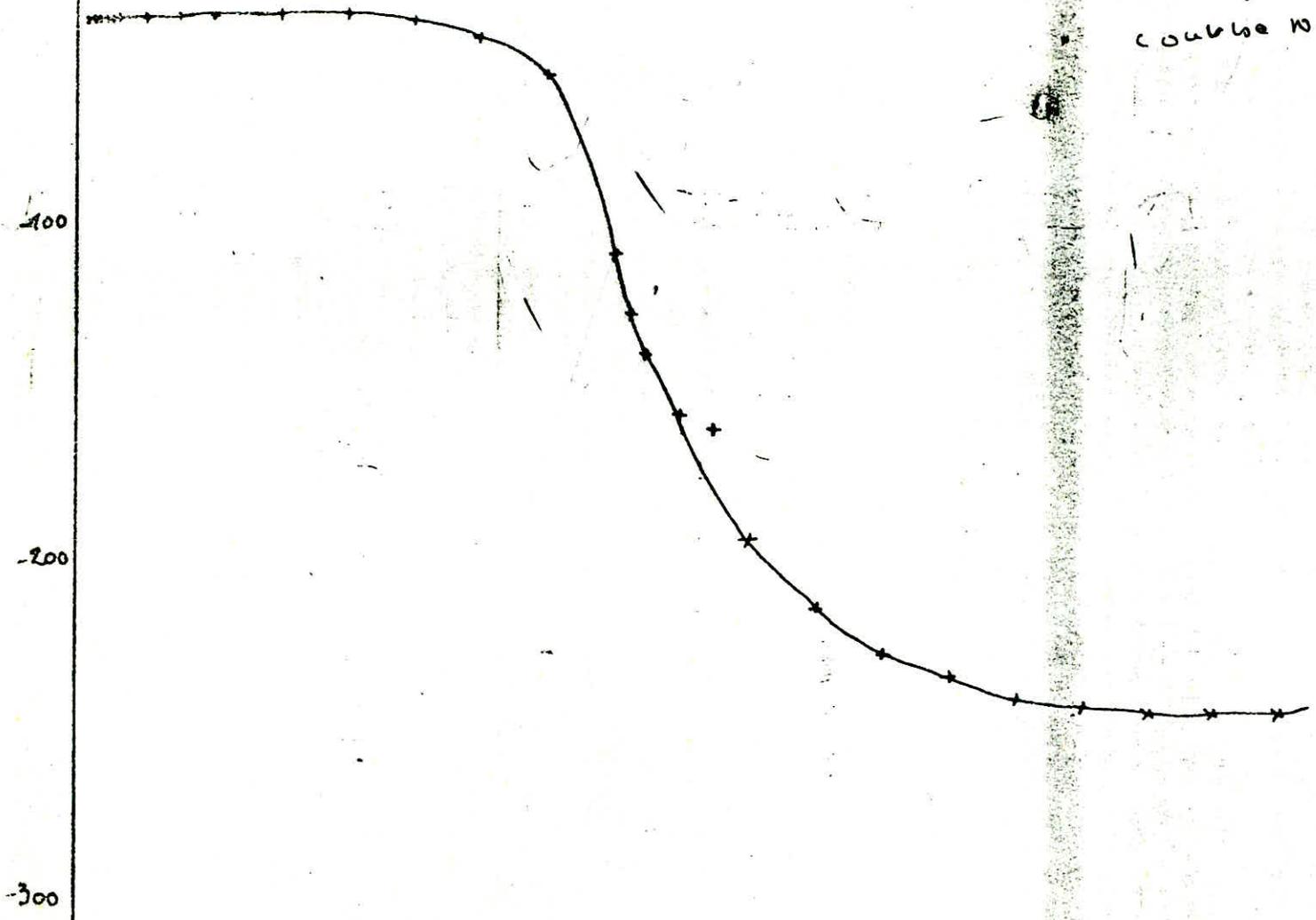
10

20

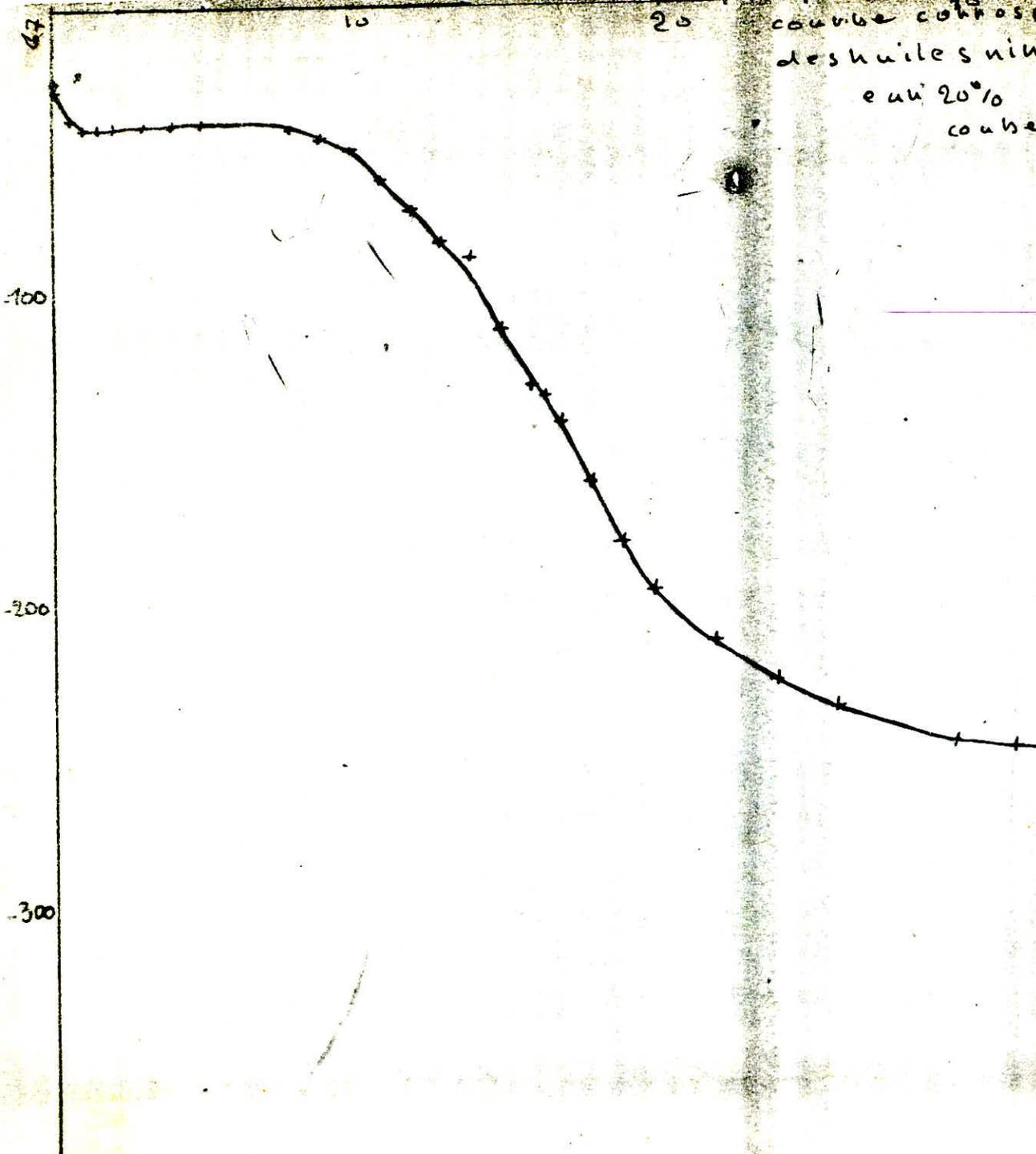
30

course de titrage de l'acidité des huiles
minérales dans le ONSO 80% eau 20%

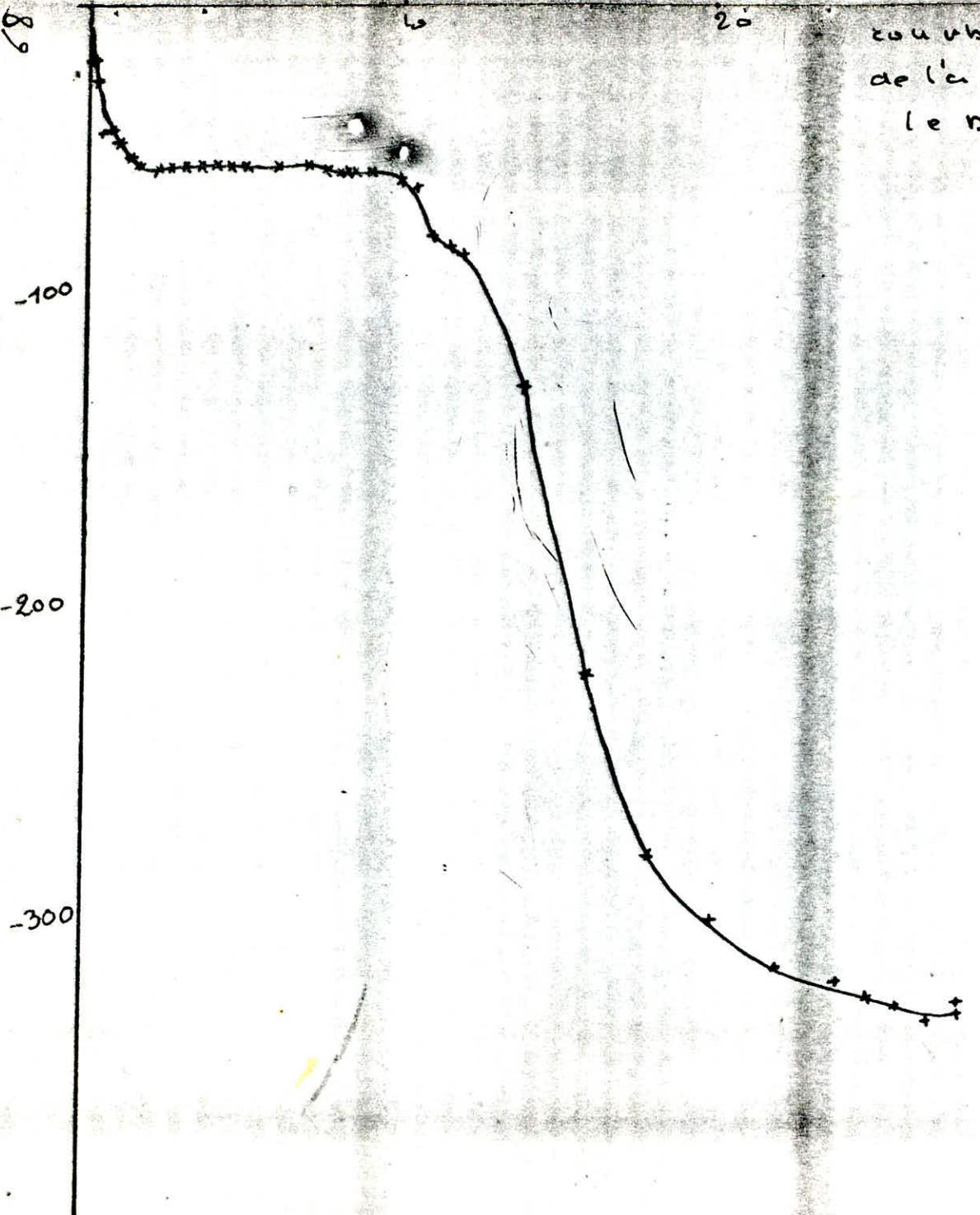
course n° 2



courbe correspondant au titrage de l'acidité
des huiles minérales dans le solvant 80%
eau 20%
courbe N° 4.3



courbe 3^e correspondant au titrage
de l'acidité des huiles minérales dans
le n^o 50 80% avec 20^o.
courbe n^o 4.4.



4410-8

courbe caractéristique de crant
de filtrage des acides dans
l'huile minérale.
Solvant 80% DMSO eau 20%.

15000

10000

5000

5

69

essais	A Veq (ml)	masse en g de La prise d'essais.	indice d' acide Ta mg/g	I (N ₁ -N) ²	test
6,1	2,95	10,00	0,7076	0,0025	0,74
6,2	2,70	10,00	0,5661	0,0084	-1,36
6,3	3,0	10,00	0,7346	0,0059	1,146
6,4	2,80	10,00	0,6226	0,0012	-0,5231
			0,7	0,0671	

Tableau n°8 .

essais	V _{én}	M g masse de La prise d'essais	Ia mg/g	(Ia-Ia) ²	I test
7,1	19,60	10,00	0,88	0,025 · 10 ⁻²	0,57
7,2	19,20	10,00	0,86	0,002 · 10 ⁻¹	1,72
7,3	19,60	10,00	0,88	0,0025 · 10 ⁻²	0,57
7,4	19,60	10,00	0,88	0,0025 · 10 ⁻²	0,57
			0,875	0,087 10 ⁻¹	

Tableau n°9

COMPARAISONS ET CONCLUSIONS

Les courbes que nous avons obtenues pour le titrage des acides dans les huiles dans le solvant mixte DMSO 80%/eau 20% ont l'aspect caractéristique des courbes usuelles de titrage des acides faibles par une base forte, où l'on obtient une partie équivalente bien nette. Ceci nous permet de dire que la précision est bonne et est confirmée par les calculs qui ne laisse une erreur que de 3%.

On peut donc affirmer qu'il est possible d'utiliser les indicateurs colorés pour la détermination du volume équivalent.

Nos résultats concordent avec la théorie qui énonce que le DMSO à 80%/eau 20% est plus basique que l'eau et possède une échelle de pH de 18,40 unités. De ce fait, la partie équivalente gagne des unités de pH par rapport à l'eau.

Par contre, dans la méthode correspondant à l'SATM 66.58, l'aspect des courbes n'est pas aussi bien établi. Il nous est impossible de déterminer rigoureusement la partie équivalente. L'imprécision est d'ailleurs confirmée par le calcul dénotant une erreur relative de 57%. Ce à quoi on pouvait s'attendre en considérant les solvants utilisés. L'isopropanol étant acide, le toluène étant neutre, la détermination de l'acidité devient alors quasiment impossible.

C'est pour cela que nous pouvons affirmer que la méthode que nous proposons donne de bien meilleurs résultats avec une précision nettement appréciable.

72

APPLICATION A L'HUILE VEGETALE:
HUILE DE GERME DE MAIS

Mode opératoire:

Après avoir pesé 10 g d'huile dans un bécher, nous les dissolvons dans 62,5 ml de solvant mixte DMSO 80%/eau 20%.

Résultats:

La courbe n° 1 et les fonctions ^{DE GRAN} correspondantes sont un exemple caractéristique des courbes obtenues.

Détermination du point équivalent:

Dans ce cas, le volume équivalent ne peut pas être bien déterminé car on a des courbes caractéristiques de celles d'un titrage d'un mélange d'acides par une base forte. C'est pour cela que nous l'avons déterminé par la méthode de DE GRAN.

Détermination de l'indice d'acidité:

$$\text{Indice d'acide} = \frac{V_{\text{éq}2} \cdot N_2 \cdot 56,1}{M}$$

$V_{\text{éq}2}$ = volume équivalent en ml

N_2 = normalité de KOH dans le DMSO

M = masse en mg de la prise d'essai

D'après les résultats du tableau n° 1, on a :

$$\boxed{\text{Ia mg de KOH/g d'huile} = 0,37 \pm 0,04}$$

Interprétation: Les courbes que nous avons obtenues ont l'aspect caractéristique des courbes usuelles de titrage d'un mélange d'acides par une base forte.

Les courbes de GRAN nous donne le volume équivalent avec une précision calculée de 10% que nous pouvons considérer comme assez bonne en regard du matériel utilisé.

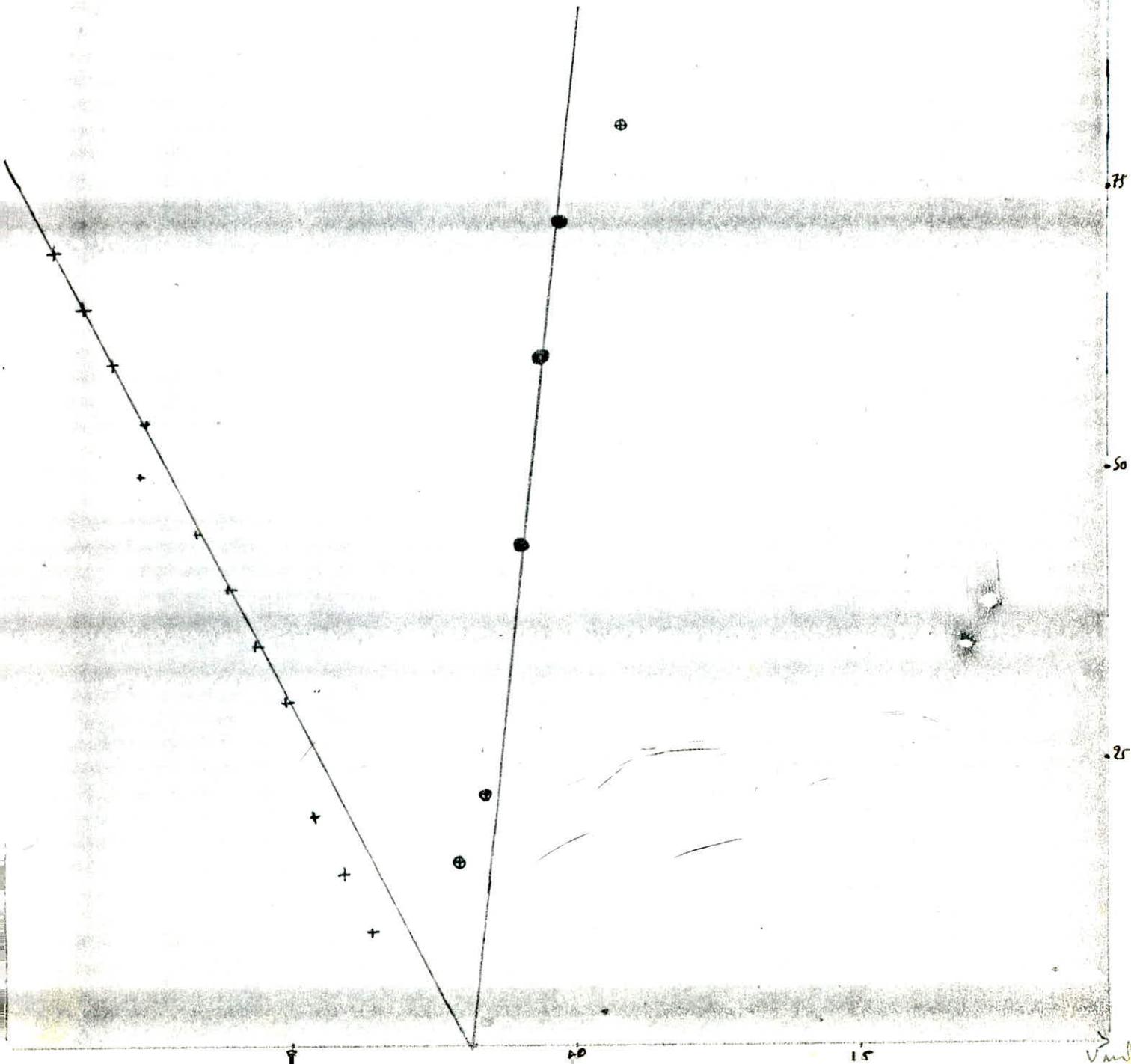
V_{ml}	$E \cdot 10^3 V$	$\psi_3 \cdot 10^3$	$\psi_2 \cdot 10^6$
0	+67,5	0	
0,5	-32,5	4	
1	-109,5	14	
1,5	-122,5	13	
2	-132,5	12	
2,5	-142,5	10	
3	-147,5	10	
3,5	-152,5	9	
4	-160	8	
4,5	-167,5	7	
5	-172,5	6	
5,5	-182,5	4	
6	-192,5	3	
6,5	-212,5	2	
7	-297,5		
7,5	-212,5	270	
8	-317,5		16,400
8,5	-325		22,122
9	-342,5		44,020
9,5	-352,5		65,426
10	-355		72,613
11	-357,5		81,140
12	-362,5		99,990
13	-362,5		101,250
14	-362,5		102,590

Tabelen 10

103

74. 102

coube de gran. correspondant au
titrage de l'acidité des huiles végétales
dans H_2SO_4 80% eau 20%.

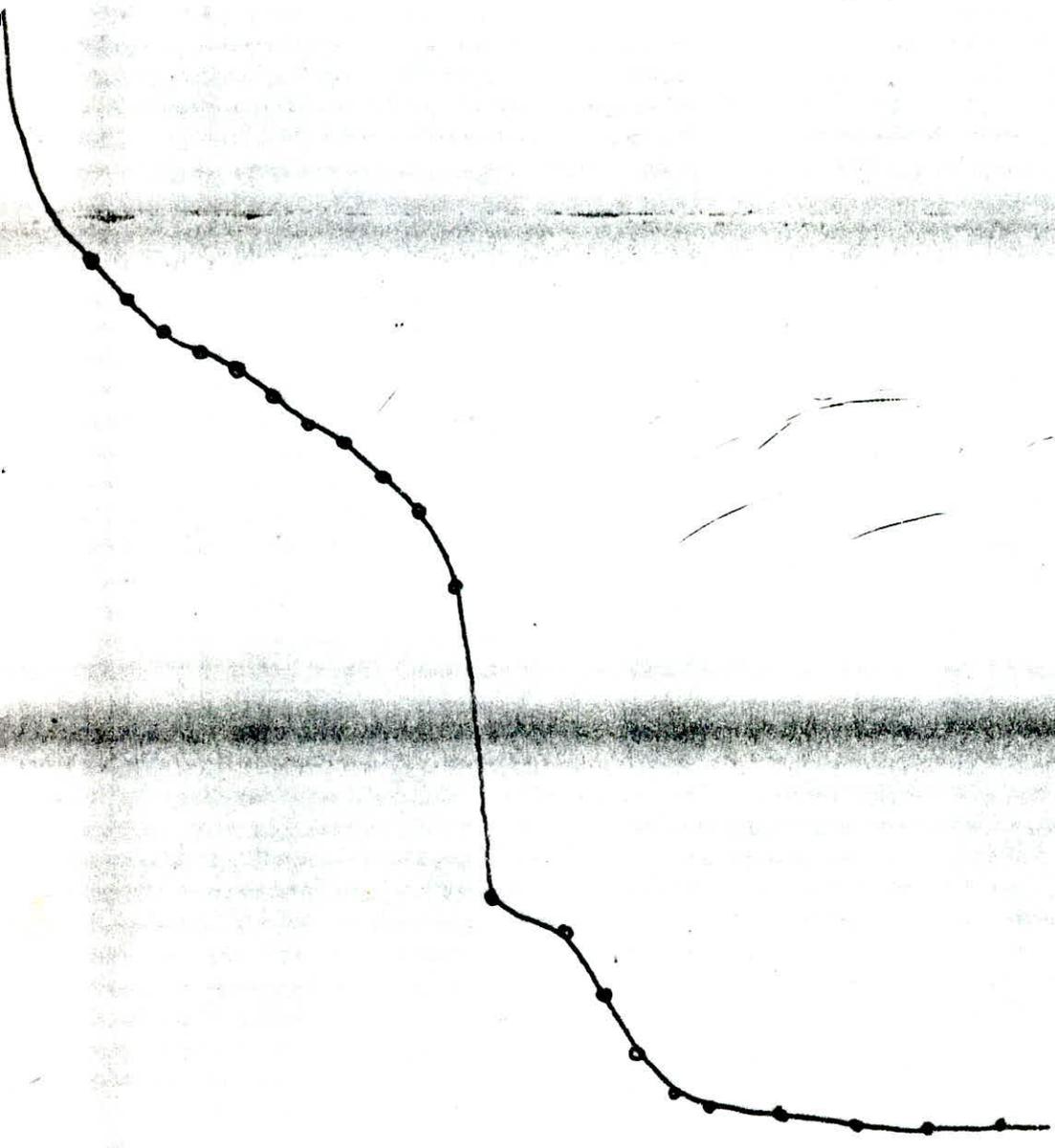


5

10

15

courbe de titrage d'acidité dans
l'huile végétale dans un 80%
eau 20%.



Essais	V_{en}	n_B	I_a	$(I_a - \bar{I}_a)$
8.1	8,10	10	0,363	$16 \cdot 10^{-6}$
8.2	8,50	10	0,359	$64 \cdot 10^{-6}$
8.3	8,55	10	0,381	$194 \cdot 10^{-6}$
8.4	8,55	10	0,381	$196 \cdot 10^{-6}$
8.5	8,20	10	0,348	$361 \cdot 10^{-6}$
			$I^a = 0,367$	0 01289

Tableau n° 41

DETERMINATION DES INDICES DE NEUTRALISATION DES PRODUITS
PETROLIERS (INDICE D'ACIDE ET INDICE DE BASE PAR TITRATION
POTENTIOMETRIQUE).

1 OBJET:

Cette méthode a pour but de déterminer les constituants à réaction acides ou basiques des produits pétroliers et des lubrifiants. Elle permet de répartir ces constituants en groupe présentant les propriétés d'ionisation des acides faibles, des acides forts, des bases faibles et des bases fortes, sous condition que les constantes de dissociation des composés acides ou basiques les plus dosés soient au moins 1000 fois plus dosés que celles du groupe plus faible voisin.

Nota- dans les huiles neuves et usées, les constituants pouvant être considérés comme ayant des caractéristiques acides comprennent, les acides organiques et les sels de métaux lourds, les composés phénoliques, les lactones, les résines, les sels d'ammoniac ou d'autres bases faibles les sels acides d'acides polybasiques et les agents d'addition tels que les inhibiteurs et les détergents. De même, les constituants pouvant être considérés comme ayant des propriétés basiques comprennent:

des bases organiques et inorganiques, les composés aminés, les sels d'acide faible (savon), les sels basiques de bases polyvalentes, les sels de métaux lourds et les agents d'addition tels que les inhibiteurs et les détergents.

La méthode peut être utilisée pour la détermination des changements relatifs que subit une huile lors qu'elle est employée dans des conditions oxydantes, ceci, indépendamment de la couleur et des autres propriétés de l'huile restante.

Bien que la titration soit faible dans les conditions d'équilibre défini, la méthode n'est pas destinée à la mesure de propriétés acides ou basiques absolues qui permettent de prédire le comportement en service de l'huile.

Il n'y a pas de relation générale connue entre la corrosion des palliers et les indices ou de base.

Nota: il existe une autre méthode de détermination des indices de neutralisation (indices d'acide ou de base) par titration au moyen d'indicateurs colorés. Les indices d'acide ou de base obtenus peuvent être ou non numériquement identiques à ceux obtenus en application de la méthode aux indicateurs colorés.

2 Définition et terminologie :

- Indice d'acide total: c'est la quantité totale de base, exprimée en mg de KOH, qui est requise pour neutraliser tous les constituants acides présents dans un gramme d'échantillon.
- indice d'acide fort : c'est la quantité de base, exprimée en mg de KOH, qui est requise pour neutraliser tous les constituants basiques présents dans 1g d'échantillon.
- indice de base forte: c'est la quantité d'acide, exprimée en nombre équivalent de mg de KOH qui est requise pour neutraliser les constituants à caractère basique fort présent dans 1 g d'échantillon.

3 Principe de la méthode:

L'échantillon est dissous dans un mélange de toluène et d'isopropanol contenant une faible proportion d'eau et est titré potentiométriquement au moyen de KOH ou de HCl alcoolique.

Les indications de l'instrument de mesure sont reportées sur un graphique en fonction des volumes respectifs de réactifs de titration et on considère comme points finaux les indications obtenus avec l'appareil de mesure pour des solutions tampons et standards non-acidiques ou basiques.

4 Appareillage:

L'appareil doit comporter les éléments suivants:

a) appareil de mesure: électromètre ou potentiomètre fonctionnant avec une précision de $\pm 0,005$ V et une sensibilité de $\pm 0,002$ V dans une zone de $\pm 0,5$ V au moins lorsqu'il est utilisé avec les électrodes spécifiques pour les paragraphes b) et c) et lorsque la résistance entre les deux électrodes est comprise entre 0,2 et 20 mégohms. L'instrument de mesure doit être protégé contre les champs électrostatiques de manière qu'il ne se produise dans toute sa zone d'emploi aucune variation permanente de ces indications lorsque l'on touche avec un conducteur mis à la terre une partie exposée quelconque de l'électrode de verre, du conducteur de celle-ci, du support de titration ou l'instrument de mesure lui-même.

Un appareil recommandable consiste en un électromètre à lecture continue, présentant l'échelle, la précision et la sensibilité spécifiées, c'est à dire qu'il ne soit pas conçu pour fonctionner avec un débit inférieur à $5 \cdot 10^{-12}$ A.

Quand un système d'électrodes ayant une résistance de 1000 mégohms est relié aux bornes de l'instrument de mesure; il doit être muni d'une armature métallique mise à la terre et une borne permettant la liaison avec le fil conducteur armé venant de l'électrode de verre sans qu'un champ électrostatique extérieur puisse provoquer d'interférences.

b) Electrode de verre:

Electrode de verre du type crayon de 125 à 180 mm de longueur et de 8 à 14 mm de diamètre. Le corps de l'électrode doit être en tube de verre chimiquement résistant, d'une épaisseur de paroi de 1 à 3 mm. L'extrémité plongeant dans la solution doit être formée avec une hémisphère de verre "Corning 015" d'un rayon d'environ 7 mm, scellé sur le tube de l'électrode. L'épaisseur du verre dont est fait l'hémisphère doit être suffisante pour que la résistance de celui-ci soit de 100 à 1000 mégohms à 25° C. Un liquide reproductible permettant d'effectuer la connexion électrique avec la surface interne de l'hémisphère doit être enfermé d'une manière permanente dans l'électrode scellée. Toute la connexion électrique allant du contact scellé dans l'électrode à la borne de l'instrument de mesure doit être entourée d'un blindage électrique mis à la terre afin d'éviter toute interférence des champs électrostatiques. Cet écran doit être isolé de la connexion électrique au moyen d'un matériel isolant de qualité supérieure tels que le caoutchouc ou le verre, de manière à ce que la résistance entre l'écran et la longueur entière de la connexion électrique soit supérieure à 50 000 mégohms.

c) Electrode au calomel: électrode au calomel du type crayon de 125 à 180 mm de long et de 8 à 14 mm de diamètre.

L'électrode contient le mercure nécessaire, le calomel et la connexion électrique avec le mercure, le tout arrangé d'une manière permanente. Elle doit être presque complètement remplie d'électrolyte saturé de KCl et comporter une ouverture à bouchon par laquelle elle puisse être remplie d'électrolyte. Elle ne doit pas perdre plus d'une goutte d'électrolyte en 10 mn, lorsque son manchon étant en place, elle est tenue en suspension dans l'air.

d) Agitateur: agitateur magnétique à vitesse variable de n'importe quel type convenable, équipé d'une hélice en métal enrobée de verre ou, mécanique avec hélice de verre.

- e) Burette: burette de 10 ml graduée par 0,5 ml et calibrée avec une précision de $\pm 0,02$ ml. Cette burette doit avoir une pointe dépassant le robinet de 100 à 130 mm.
- f) Vase de titration: vase forme haute de 500 ml en verre chimiquement résistant. Sa hauteur sera de 116 à 120 mm environ et son diamètre intérieur de 62 ± 3 mm mesuré au-dessous de la partie évasée dont les côtés forment avec la verticale un angle d'environ 1 degré.
- g) Support de titration: support pour maintenir les électrodes, l'agitateur et la burette dans la position correcte. IL convient de choisir une position qui permette de retirer le bécquer sans déplacer les électrodes, la burette et l'agitateur.
- h) Bain-Marie chauffé à 80 ± 5 °C

5 REACTIFS

§sauf indication contraire, les réactifs ci-dessous seront du type ppa et l'eau utilisée sera toujours de l'eau distillée).

a) Solution normalisée d'hydroxyde de potassium(alcoolique 0,1 N)
Ajouter 6 g de KOH a environ 1 litre d'isopropanol anhydre.
Faire bouillir doucement pendant 10 mn pour provoquer la dissolution
laisser repser pendant 2 jours puis filtrer le liquide surnageant
au travers d'un entonnoir en verre fritte de fine porosité.
Conserver la solution dans un flacon en verre neutre, la protéger
de l'action du CO₂ de l'air par un tube de garde contenant de la
chaux sodée ou de l'amiante imprégnée de soude caustique (assarite).
et éviter tout contact de la solution avec du liège, du
caoutchouc ou de la graisse à robinets saponifiable. L'etalonner
assez frequemment par titration potentiométrique de quantités
posées de phtalate acide de potassium pur dissous dans de l'eau
exempte de CO₂ pour détecter les changements de normalité de 0,0005

- b) Solution normalisée d'hydroxyde de potassium (alcoolique 0,2 N)
Préparation, conservation et étalonnage comme indiqués ci-dessus mais en utilisant 12 à 15 g de KOH pour environ 1 litre d'isopropanol.
- c) Solution normalisée d'acide chlorhydrique (alcoolique 0,1 N):
Mélanger 9 ml de HCl ($d=1,19$) avec un litre d'alcool isopropylique anhydre. L'étalonner assez fréquemment pour détecter des changements de normalité de 0,0005. Pour cela, titrer potentiométriquement environ 8 ml (exactement mesurés) de la solution alcoolique de KOH 0,1 N diluée dans 125 ml d'eau exempt de CO_2 .
- d) Solution normalisée d'acide chlorhydrique (alcoolique 0,2 N):
Préparer et titrer comme dans le paragraphe c) mais en utilisant 18 ml d'HCl ($d=1,19$).
- e) Solvant de titration: Ajouter 500 ml de toluène et 5 ml d'eau à 495 ml d'isopropanol anhydre. Le solvant de titration doit être préparé par petites quantités et doit donner lieu chaque jour à une titration à blanc avant d'être utilisé.
- Lors de la titration à blanc, le potentiel de départ doit être compris entre les potentiels des tampons non acucux définis.
- f) Solution-mère tampon A: Peser exactement $24,2 \pm 0,1$ g de triméthyl 2,4,6 pyridine (gammacollidine) et la transférer dans un ballon jaugé de 1 litre contenant 100 ml d'alcool isopropylique. En se servant d'une éprouvette graduée de 1 litre, ajouter au contenu du ballon, en agitant constamment, une quantité de solution alcoolique normalisée d'HCl égale à $\frac{150}{N_1} \pm 5$ ml d'HCl à 0,2 N, N_1 étant la normalité de la solution d'HCl déterminée par étalonnage (paragraphe d)). Étendre jusqu'au trait de jauge au moyen d'isopropanol et mélanger.

g) Solution-mère tampon B: Peser exactement $27,8 \pm 0,1$ g de m-nitrophénol et le transférer dans un ballon jaugé de 1 litre contenant 100 ml d'isopropanol. En se servant d'une éprouvette graduée de 250 ml, ajouter au contenu du ballon, tout en l'agitant, une quantité de solution alcoolique de KOH égale à:

(50 ± 1) ml de KOH 0,2 N (N₂ étant la normalité exacte de la solution^N de KOH trouvée par étalonnage (paragraphe b)). Etendre jusqu'au trait de jauge avec de l'isopropanol et mélanger.

h) Tampon acide non-aqueux: Ajouter 10 ml de solution pour tampon A à 100 ml de solvant de titration. Utiliser le mélange dans l'heure qui suit.

i) Tampon basique non-aqueux: Ajouter 10 ml de solution tampon B à 100 ml de solvant de titration. Utiliser le mélange dans l'heure qui suit.

Electrolyte au chlorure de potassium: préparer une solution saturée de KCl dans l'eau.

6 PREPARATION DU SYSTEME D'ELECTRODES.

Entretien des électrodes : l'électrode de verre doit être nettoyée fréquemment (au moins une fois par semaine lorsqu'elle est constamment utilisée) par immersion dans une solution détergente froide d'acide chromique. Chaque semaine, l'électrode au calomel doit être vidée et remplie de solution fraîche d'électrolyte au KCl. Le niveau de l'électrolyte dans l'électrode au calomel doit être maintenu constamment au-dessus du niveau du liquide dans le bécner de titration. Lorsqu'elles ne sont pas utilisées, les électrodes doivent être placées dans de l'eau de manière que leur moitié inférieure soit immergée; elles ne doivent pas rester immergées dans le solvant de titration durant un temps appréciable

...

... entre les titrations. Quoique les électrodes ne soient pas extrêmement fragiles, elles doivent être manipulées avec soin.

Préparation des électrodes:

Avant et après emploi, essuyer à fond l'électrode de verre au moyen d'un chiffon propre ou d'un tissu absorbant souple et la rincer à l'eau. Essuyer l'électrode de référence au calomel avec un chiffon propre ou un tissu, retirer soigneusement la bague de verre rodée et essuyer à fond les surfaces des deux rodages. Remettre la bague en place sans la serrer et lubrifier le joint rodé au moyen de quelques gouttes d'électrolyte. Mouiller complètement les surfaces rodées avec de l'électrolyte, mettre la bague fermement en place et rincer l'électrode à l'eau. Avant chaque titration, plonger les électrodes préparées dans de l'eau pendant au moins 5 mn. Immédiatement avant l'emploi et toucher leurs pointes avec un chiffon pour enlever l'excès d'eau.

Essai des électrodes:

L'ensemble du dispositif de mesure et des électrodes doit être essayé lorsqu'il est mis en service pour la première fois ou lorsque les électrodes ont été remplacées; puis, par la suite, l'essayer à nouveau à intervalles réguliers; pour cela, immerger les électrodes dans un mélange bien agité de 100 ml de solvant de titration et de 1,0 à 1,5 ml de KOH alcoolique 0,1 N. Si l'ensemble du dispositif de mesure et des électrodes est prêt à l'emploi, la différence entre le potentiel des électrodes est supérieure à 0,480 V de celle qu'elle est lorsque les mêmes électrodes sont immergées dans une solution tampon acide non acueuse

- il est très important, pour obtenir des différences de potentiel reproductibles, de nettoyer à fond les électrodes, de maintenir le joint rodé exempt de matières étrangères et d'essayer régulièrement les électrodes; en effet, les contaminations ...

...peuvent conduire à des potentiels de contact, entre liquides, incertains, irréguliers et imprévisibles. Alors que ce fait est d'une importance secondaire lorsqu'on choisit comme point final de la titration le point d'inflexion de la courbe. Cela joue un rôle supérieur lorsque le point final est choisi pour une valeur arbitrairement fixée au potentiel de la cellule.

- des électrodes beaucoup plus sensibles sont actuellement disponibles; elles présenteraient une variation de potentiel d'au moins 0,590 V dans ces conditions et leur utilisation est recommandée.

7 Etalonnage de l'appareil:

Détermination des lectures faites dans le cas des solutions non aqueuses:

Pour pouvoir d'une manière comparable les points finaux lorsque la courbe de titration ne présente pas de point d'inflexion net, déterminer chaque jour, pour chaque jeu d'électrodes, les indications de l'instrument de mesure obtenues avec les solutions tampons non aqueuses acide et basique. Préparer les électrodes comme décrit ci-dessus, les immerger dans la solution tampon non aqueuse et agiter pendant 5 mn en maintenant la température de la solution tampon à $\pm 2^{\circ}\text{C}$ de la température à laquelle les titrations doivent être effectuées. Noter le voltage de la cellule. Les valeurs obtenues servent à déterminer le point final lorsque les courbes de titration ne présentent pas de point d'inflexion.

- La réponse des électrodes de verre en fonction de l'activité des ions hydrogène ne coïncide pas exactement. Il est nécessaire d'établir régulièrement pour chaque système d'électrodes les valeurs correspondant aux solutions tampon arbitrairement choisies comme représentant les points finaux acide et basique.

8 preparation de l'échantillon d'huile usée:

Il est nécessaire d'observer strictement le procédé d'échantillonnage décrit ci-dessous, car les sédiments eux-mêmes sont acides ou basiques ou adsorbent des constituants acides ou basiques de l'échantillon. Le fait de ne pas obtenir un échantillon représentatif peut conduire à de sérieuses erreurs.

Chauffer au bain-marie l'échantillon d'huile utilisée jusqu'à $60 \pm 5^\circ\text{C}$ dans son récipient d'origine puis agiter jusqu'à ce que les sédiments soient suspendus d'une manière homogène dans l'huile. Si le récipient d'origine est en matériau ou s'il est plus qu'au trois quarts plein, transférer l'échantillon entier dans une bouteille en verre clair dont la capacité dépasse d'au moins un tiers le volume de l'échantillon; transférer toute trace de sédiments du récipient original dans la bouteille en agitant violemment des portions de l'échantillon dans le récipient original. Une fois que tous les sédiments sont parfaitement en suspension, faire passer l'échantillon ou une partie aliquote de celui-ci au travers d'un tamis de 100 mailles pour retenir les grosses particules de sédiment.

- Si les échantillons sont visiblement exempts de sédiments, supprimer le processus de chauffage.

- L'huile usée pouvant se modifier appréciablement au stockage, les prises d'essai doivent être examinées dès que possible après avoir été prélevées; les dates de l'échantillonnage et de l'essai doivent être notés.

9 PROCÉDE DE DÉTERMINATION DE L'INDICE D'ACIDE TOTAL ET DE L'INDICE D'ACIDE FORT

Introduire dans un bacher de titration de 300 ml une quantité

pesée d'échantillon conforme aux indications du tableau I et 125 ml de solvant de titration. Préparer les électrodes comme indiqué. Placer le bécner sur le support de titration et régler sa position de manière que les électrodes soient à moitié immergées. Mettre l'agitateur en marche et le faire fonctionner durant toute la titration à une vitesse suffisante pour produire une vigoureuse agitation, sans toutefois provoquer de projections, ni agiter de l'air dans la solution.

TABLEAU I : IMPORTANCE DE LA PRISE D'ESSAI

indice de base ou indice d'acide	importance de la prise d'essai, g	sensibilité de la pesée, g
0,05 à 1,0	20,0 ± 2,0	0,10
1,0 à 5,0	10,0 ± 0,5	0,02
5 à 20	1,0 ± 0,1	0,005
20 à 100	0,25 ± 0,02	0,001
100 à 250	0,10 ± 0,01	0,0005

- pour dissoudre complètement certains produits lourds ou asphaltiques, il peut être nécessaire d'utiliser un solvant de titration où le toluène est remplacé par du chloroforme.

Remplir la burette avec de la solution alcoolique de KOH 0,1 N et la placer dans le dispositif de titration en veillant à ce que sa pointe plonge d'environ 25 mm dans le liquide contenu dans le bécner. Noter les lectures initiales faites sur la burette et sur l'instrument de mesure (potentiel de la cellule). Ajouter de petites portions de KOH alcoolique 0,1 N et, après avoir obtenu pendant au moins 30^m l'établissement d'un potentiel constant, noter les lectures faites sur la burette et sur le dispositif de mesure. Au début de la titration où 0,1 ml de KOH 0,1 N produit une variation totale de 0,03 V du potentiel de la cellule,

ajouter des portions de 0,05 ml. Dans les zones intermédiaires (paliers) où 0,1 ml fait virer le potentiel de cellule de moins de 0,03 V, ajouter des portions plus importantes de manière que le changement total de potentiel soit voisin de 0,03 V mais ne dépasse pas cette valeur. Titrer de cette manière jusqu'à ce que le potentiel de cellule indique que la solution est plus basique que le tampon basique non aqueux. Retirer la solution ayant servi à la titration, rincer les électrodes avec de l'isopropanol.

$$\text{Indice d'acide total, mg KOH par g} = \frac{(A-B) \cdot N \cdot 56,1}{M}$$

$$\text{Indice d'acide fort, mg KOH par g} = \frac{(C-D) \cdot 56,1 \cdot N}{M}$$

où : A= nombre de ml de solution alcoolique de KOH utilisée pour titrer jusqu'à un point final qui apparaît sur l'appareil de mesure comme correspondant au tampon basique non aqueux.

B= volume correspondant à A pour l'essai à blanc.

N= normalité de la solution alcoolique de KOH.

M= masse en g de la prise d'essai.

C= nombre de ml de solution alcoolique de KOH utilisée pour titrer jusqu'à un point final qui apparaît sur l'appareil de mesure comme correspondant au tampon acide non aqueux.

D= volume correspondant à C pour l'essai à blanc.

indice de base totale et indice de base forte:

Calculer comme suit l'indice de base totale et l'indice de base forte:

$$\text{indice de base totale, mg de KOH par g} = \frac{(E-F) \cdot N \cdot 56,1}{M}$$

$$\text{indice de base forte, mg de KOH par g} = \frac{(G-H) \cdot N \cdot 56,1}{M}$$

...

... où: E= nombre de ml d'HCl alcoolique utilisé pour titrer jusqu'à un point final qui correspond sur l'appareil de mesure au tampon acide non aqueux.

F= volume correspondant à E pour l'essai à blanc.

N= normalité de la solution d'HCl.

M= masse en g de la prise d'essai.

G= nombre de ml de HCl alcoolique utilisé pour titrer jusqu'à un point final qui correspond sur l'appareil de mesure au tampon basique non-aqueux.

E= volume correspondant à G pour l'essai à blanc.

: BIBLIOGRAPHIE :

- 1: CHAULOT : chimie analytique minérale. Tome 1
(1978)
- 2: G. N. GUERNET N. MANON
Abrégé de chimie analytique (1981)
- 3: D. GEORGIEVA, G. VELINOV AND BUDEVSKI
ANAL CHIMICA (1978)
- 4: A. RIDDIK and BUNGER WILLEY
TECHNIQUE OF CHEMISTRY
Intersciences NEW YORK (1970)
- 5: TH. KOLTHOFF ; S BRUCKENFELDER
JIAN CHEMICAL 1964.
- 6: LANGHIT RUSSINI, DE VELEVA and QUIN
(1978)
- 7: IZ NAÏLOV :
ELECTROCHIMIE des solutions DE PH (1976)
- 8: SORENSEN ET LYDERSTON
REATES DEFINITIONS DE PH (1972)
- 9: J. JENCHEVA, CHELINOV et O. BUDEVSKI
ELECTRONAL CHEM (1972)
- 10: TH. KOLTHOFF ; N. K. CHTONIS (1967)
- 11: O. BUDEVSKI
BASE THEORIQUE de chimie analytique (1980)

