

Chapitre 01 : Notions élémentaires

1. Techniques d'analyses :

Elles se rapportent à l'étude du comportement chimique et physique des composés purs ou en solution soumis à diverses conditions. En technique d'analyse, il est d'usage de distinguer deux catégories de méthodes. Le choix peut se faire entre des méthodes chimiques proprement dites, entraînant une spécificité réactive de l'analyte (le composé qui fait l'objet du dosage) avec des molécules réactives et des techniques physiques utilisant les propriétés physico chimiques des analytes.

Une technique d'analyse comporte classiquement quatre phases :

- 1) l'échantillonnage (la préparation de l'échantillon) ;
- 2) la purification et le fractionnement : quand on travaille sur des matrices complexes, on a des milliers, voire des millions de molécules. La purification et le fractionnement vont nous permettre de caler la classe de composés qui nous intéresse ;
- 3) l'identification et la détection finale des composés ;
- 4) le traitement des données.

2. Généralités sur les bonnes pratiques au laboratoire

2.1. Structuration du laboratoire

2.1.1. Locaux

Tout laboratoire doit comprendre au moins :

- un local de réception
- un local de secrétariat
- une salle pour la préparation des échantillons (prélèvements)
- une salle compartimentée destinée aux activités techniques
- une laverie
- des sanitaires
- un bureau

2.1.2. Instrumentations

La liste du matériel minimal est comme suit :

- une balance de précision
- une balance de type Roberval
- un bain-marie
- un appareil à eau distillée
- un autoclave avec indicateur de température et de pression,
- un four (pasteur), stérilisateur ou poupinel

- deux étuves
- un réfrigérateur
- un congélateur
- deux chronomètres
- un agitateur de type Kline a mouvement circulaire ou une centrifugeuse,
- un microscope

2.1.3. Produits

Tout laboratoire d'analyse doit être en possession du produit nécessaire à la bonne exécution des différentes catégories d'analyse pratiqué par ledit laboratoire et adaptables aux appareils dont il dispose.

Les produits reconstitués au laboratoire devront porter :

- la date de leur reconstitution,
- la date de leur péremption,
- les numéros d'enregistrements figurent sur les emballages.

2.1.4. Zone de stockage

Il doit exister des zones de stockage aux températures adéquates pour les matières premières et les produits chimiques.

Les instructions précises sur les conditions de stockage doivent être respectées, en réservant des zones de stockage séparées pour les produits toxiques, potentiellement dangereux ou contaminants. Ces derniers doivent être maintenus dans leur emballage d'origine avant leur utilisation. Quand ils entrent dans la composition de produits préparés au laboratoire, le flacon les contenant doit porter clairement la mention « toxique » ou « corrosif » ou « dangereux ».

2.2. Risques et effets des produits chimiques sur la santé

Les produits chimiques présentent des dangers pour les personnes, les installations ou l'environnement : intoxications aiguës, asphyxie, incendie, explosion, pollution... Ils peuvent aussi provoquer des effets plus insidieux, après des années d'exposition du travailleur à de faibles doses, voire plusieurs années après la fin de l'exposition. Ces dangers immédiats et différés doivent être pris en compte dans le cadre d'une même démarche de prévention des risques chimiques.

La nature des effets des produits chimiques sur la santé dépend de plusieurs paramètres :

- caractéristiques du produit chimique concerné (toxicité, nature physique...)
- voies de pénétration dans l'organisme (respiratoire, cutanée ou digestive)
- mode d'exposition (niveau, fréquence, durée...)

- état de santé et autres expositions de la personne concernée (pathologies existantes, prise de médicaments, consommation d'alcool ou de tabac, expositions environnementales...).

Ces effets peuvent apparaître :

- en cas d'exposition à un produit chimique sur une brève durée (intoxication aiguë) : brûlure, irritation de la peau, démangeaison, convulsion, ébriété, perte de connaissance, coma, arrêt respiratoire...
- après des contacts répétés avec des produits chimiques, même à faibles doses, (intoxication chronique) : eczéma ou asthme, silicose, cancer (mésotéliome ...), insuffisance rénale, troubles de la fertilité...

Les pathologies dues à des produits chimiques peuvent apparaître plusieurs mois ou plusieurs années après l'exposition. Dans le cas des cancers professionnels, ils peuvent apparaître 10, 20, voire 40 ans après l'exposition.

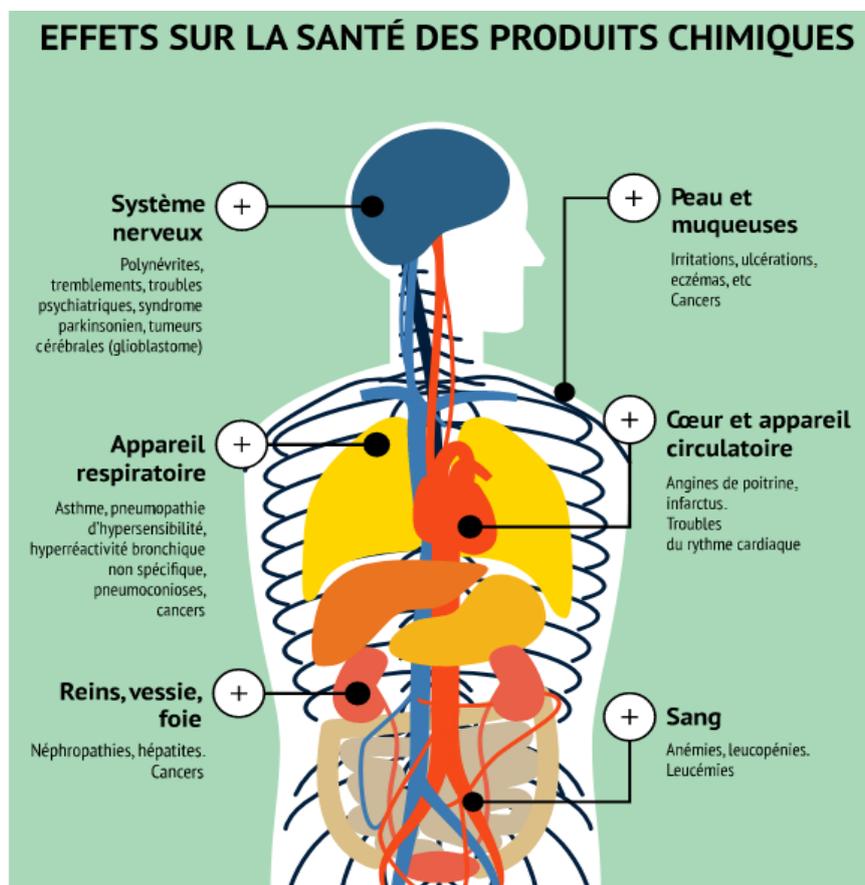


Figure n°01 : effets des produits chimiques sur la santé

2.2. Risques d'incendie et d'explosion

Les produits chimiques peuvent jouer un rôle dans le déclenchement d'un incendie par leur présence dans l'air ambiant ou en cas de mélange avec d'autres produits. Ils peuvent également aggraver l'ampleur d'un incendie. De nombreuses substances peuvent également,

dans certaines conditions, provoquer des explosions. Ce sont pour la plupart des gaz et des vapeurs, mais aussi des poussières inflammables et des composés particulièrement instables.

2.3. Mesures de protection collective contre les risques chimiques

Ces mesures de protection collective peuvent être d'ordre organisationnel ou technique. Elles doivent être mises en œuvre en priorité à des mesures de protection individuelle.

2.3.1. Mesures organisationnelles

- Limitation du temps de travail aux postes exposés
- Procédures d'achats de produits chimiques (prise en compte des quantités et conditionnements adaptés à l'utilisation)
- Gestion des flux et du stockage des produits chimiques (stocks inutilisés, limitation des quantités stockées...)
- Gestion des déchets
- Procédures d'entretien des installations
- Restriction de l'accès aux locaux

2.3.1. Mesures techniques

- Mécanisation ou automatisation des procédés
- Travail en vase clos et encoffrement
- Réduction des émissions (abaissement de la température.....)
- Captage des polluants à la source
- Ventilation générale, assainissement

2.3. Mesures de protection individuelle contre les risques chimiques

Pour une meilleure protection lors de la manipulation des produits chimiques, il est recommandé de porter des équipements de protection individuelle (gants, lunette, blouse.....)

3. Généralités sur les solutions

3.1. Solution

Une solution est constituée par **le soluté** (ensemble des substances dissoutes) et par **le solvant** (liquide dans lequel est disséminé le soluté).

3.2. Solubilité

Est la capacité de dissolution d'un soluté dans un solvant, elle s'exprime en g/L.

La solubilité dépend de : soluté, solvant et température.

Remarque : lorsque ne peut plus dissoudre le soluté dans la solution, on dit que la solution est **saturée** (limite de solubilité)

3.3. Concentration

3.3.1. Concentration massique

C'est la masse de soluté dissout dans un litre de solution $C_m = m / V_{\text{solution}}$

N.B : la concentration massique est exprimée en g/L, mais elle peut s'exprimer en mg/L, g/cm³, kg/m³.....

3.3.2. Concentration molaire ou molarité d'une solution

La concentration molaire ou molarité **C** d'une solution est le nombre de moles de soluté dissout par litre de solvant.

$$C = n / V_{\text{solution}}$$

n : nombre de moles.

V : volume en litres.

m : masse en grammes de soluté dissout

Exemple : calculer la quantité de matière dans 20ml de NaCl a 0.6mol/L

$$n = C * V, \text{ AN : } n = 0.6 * 20 * 10^{-3} = 1.2 * 10^{-2} \text{ mol}$$

Liens avec C et n

On sait que $C = n/V$, $C_m = m/V$ et $n = m/M$

Et $C = m/M * V$ avec $C_m = m/V$

Donc $C = C_m/M$

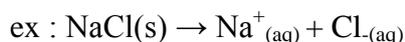
4. Méthodes de préparations de solutions

4.1. Par pesée (dissolution)

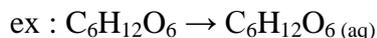
La dissolution consiste à dissoudre un **soluté** dans un **solvant** pour créer une **solution**.

L'équation de la dissolution varie selon la nature du soluté :

Soluté ionique : cations et anions sont séparés lors de la dissolution



Soluté moléculaire : la molécule n'est pas cassée, mais elle change d'état.



4.1.1. Les étapes de dissolution

L'étape 01 : la pesée

Action : peser le soluté

Matériels : balances, spatules

Précautions : Tare



Figure n°02 : spatules de laboratoire

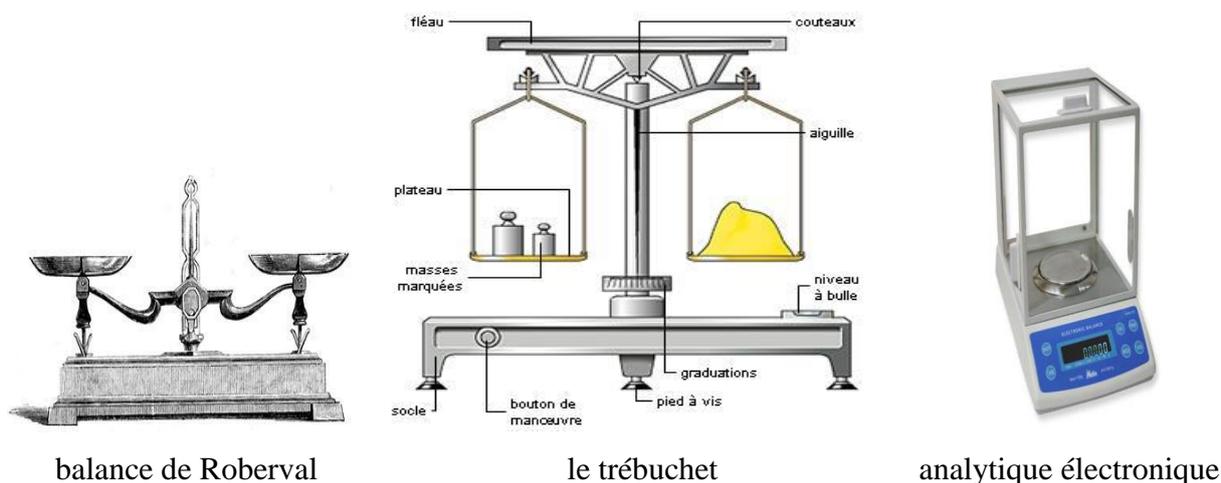


Figure n°03 : les différentes balances utilisées au laboratoire

L'étape 02 : la dissolution

Action : 1) verser le solide dans la fiole, 2) ajouter du solvant aux 2/3, 3) agiter.

Matériels : entonnoir, fiole, bouchon et pissette

Précautions : mettre tout le solide, dissoudre tout le solide

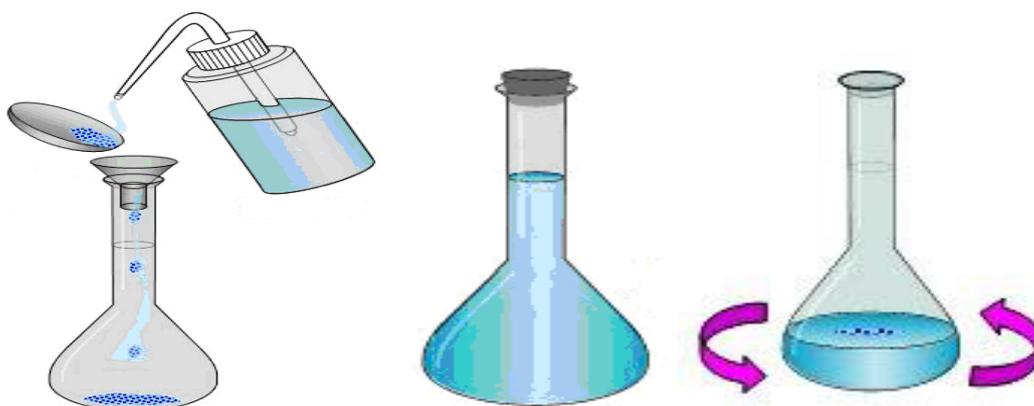


Figure n°04 : la dissolution

L'étape 03 : la finition

Action : ajouter du solvant jusqu'au trait de jauge

Matériels : entonnoir, fiole, bouchon et pissette

Précautions : le bas de ménisque doit être sur le trait de jauge

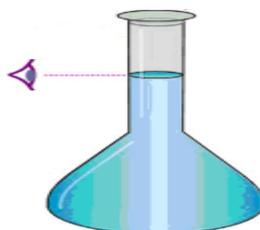


Figure n°05 : visée du trait de jauge

4.2. La dilution

Consiste à créer des solutions de concentrations inférieures (solutions filles) à partir d'une solution plus concentrée (solution mère)

ex : ajouter de l'eau dans un verre de sirop trop concentré

4.2.1. Principe de la dilution

Lors d'une dilution, la masse du soluté ne change pas

$m_0 = m_f$ avec $m = C_m \cdot V$ donc $m_0 = C_0 \cdot V_0$ et $m_f = C_f \cdot V_f$

Alors $C_0 \cdot V_0 = C_f \cdot V_f$

4.2.2. Les étapes de dilution

L'étape 01 : le prélèvement

Action : prélever le volume V_0 de solution mère

Matériels : pro-pipette, pipette et la solution mère

Précautions : le bas de ménisque doit être sur le trait de jauge

L'étape 02 : la dilution

Action : 1) verser V_0 dans la fiole, 2) ajouter du solvant aux 2/3, 3) agiter.

Matériels : pro-pipette, pipette, fiole avec bouchon

Précautions : le bas de ménisque doit être sur le trait de jauge

L'étape 03 : la finition

Action : compléter la fiole avec du solvant

Précautions : le bas de ménisque doit être sur le trait de jauge

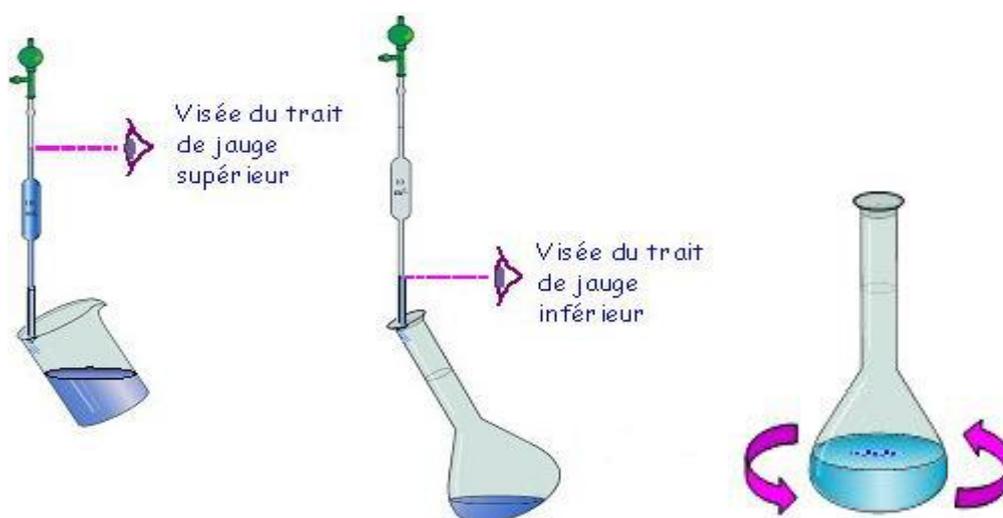


Figure n° 06 : la dilution

Chapitre 02 : Méthodes chimiques et physicochimiques d'analyses

1. Méthodes chimiques d'analyses

1.1. Gravimétrie

C'est une technique quantitative basée sur la détermination de la masse ou la concentration d'une substance en mesurant une variation de masse auquel l'analyte est apparenté chimiquement.

Le produit chimique qu'on souhaite quantifier est parfois appelé **l'analyte**.

On utilise l'analyse gravimétrique pour répondre aux questions suivantes :

- Quelle est la masse ou la concentration de l'analyte en solution ?
- Quelle est la pureté de l'échantillon ? Ici, l'échantillon peut être un solide ou en solution.

1.2. Types de Gravimétrie

Il existe deux types courants d'analyse gravimétrique. Les deux reposent sur une modification de l'analyte pour le séparer du reste du mélange, provoquant ainsi une variation de la masse.

Ces deux méthodes sont :

- 1) La gravimétrie par volatilisation
- 2) La gravimétrie par précipitation.

1.2.1. Gravimétrie par volatilisation

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

Exemple de gravimétrie par volatilisation

Oxalate de calcium hydraté: $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

La décomposition se produit en plusieurs étapes successives :

- a) A 135°C , l'eau non liée est éliminée pour donner le monohydrate $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.
- b) A 225°C , le monohydrate est transformé en oxalate de calcium anhydre CaC_2O_4 .
- c) A 450°C , une transformation subite se produit: il se forme du carbonate de calcium CaCO_3 .
- d) Lentement ce dernier se transforme en oxyde de calcium CaO .

1.2.2. Gravimétrie par précipitation

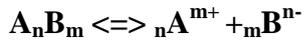
La gravimétrie par précipitation permet de séparer plusieurs composants d'une solution par précipitation, c'est-à-dire en intégrant cette solution à un solide. L'analyte change alors d'état puisque il se trouve d'abord en solution puis réagit pour former un précipité solide. Le solide est séparé des composants liquides par filtration. La masse de solide formé permet de calculer la quantité ou la concentration de composés ioniques en solution.

précipitation : $\text{A}^+_{(\text{aq})} + \text{B}^-_{(\text{aq})} \rightarrow \text{AB}_{(\text{s})}$

1.2.2.1. Produit de solubilité

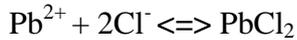
Soit un composé A_nB_m

En solution on a



Le produit de solubilité s'écrit K_s et vaut :

$$K_s = [A^{m+}]^n \times [B^{n-}]^m \text{ par exemple}$$



Si on mélange $[A^+]$ et $[B^-]$ trois cas sont possibles :

- 1) $[A^+] \times [B^-] < K_s$: dissolution
- 2) $[A^+] \times [B^-] = K_s$: équilibre
- 3) $[A^+] \times [B^-] > K_s$: précipitation

Exemple de gravimétrie par précipitation

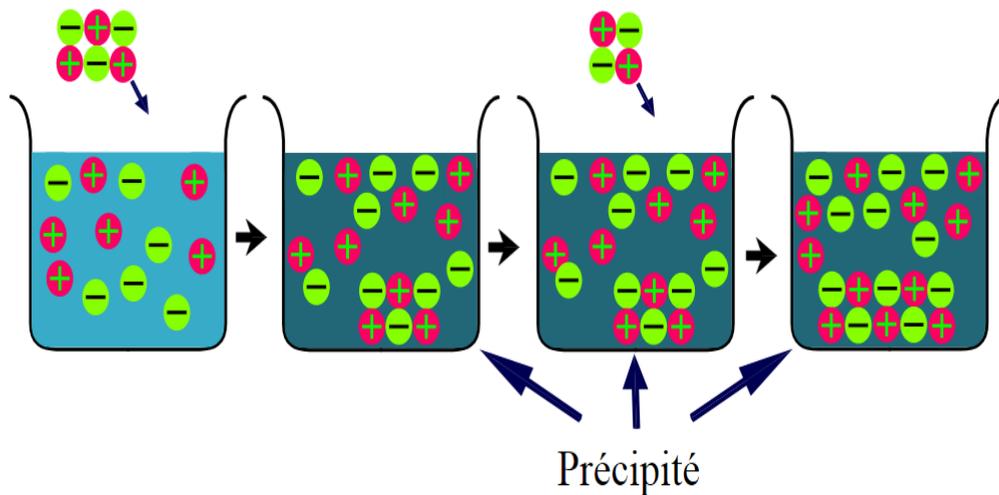
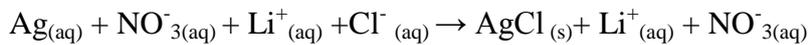
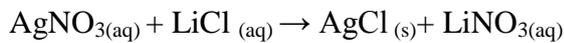
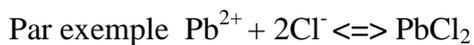


Figure n°07: précipitation

1.2.2.2. Produit de solubilité (K_s) et solubilité (S)

$$K_s (A_nB_m) = n^n \times m^m \times S^{(n+m)}$$



Ici $n=1$ et $m=2$

$$\text{donc } K_s = 1^1 \times 2^2 \times S^{(1+2)}$$

$$K_s = 4S^3$$

$$S = \sqrt[3]{K_s/4}$$

1.2. Volumétrie

Elle consiste à ajouter graduellement une solution de réactif titrant (avec une concentration volumique connue) afin de 'neutraliser' l'espèce à déterminer (à titrer) dans la solution inconnue (appelée analyte).

Donc l'objectif est de trouver la concentration d'une substance A (molaire C_A ou massique C_{mA}) dans une solution (S). Pour cela, on provoque une réaction entre la substance A présente dans (S) La solution à titrer et une autre espèce chimique B d'une solution (E) « titrante ».

1.2.1. Etapes de volumétrie

Soit $C_{A(S)}$ la concentration en substance A recherchée dans (S)

- 1) On place un volume connu et précis V_S de la solution (S) dans un bécher
- 2) On place la solution (E) contenant B, de titre connu $C_{B(E)}$ dans une burette, B réagit avec A selon une réaction connue

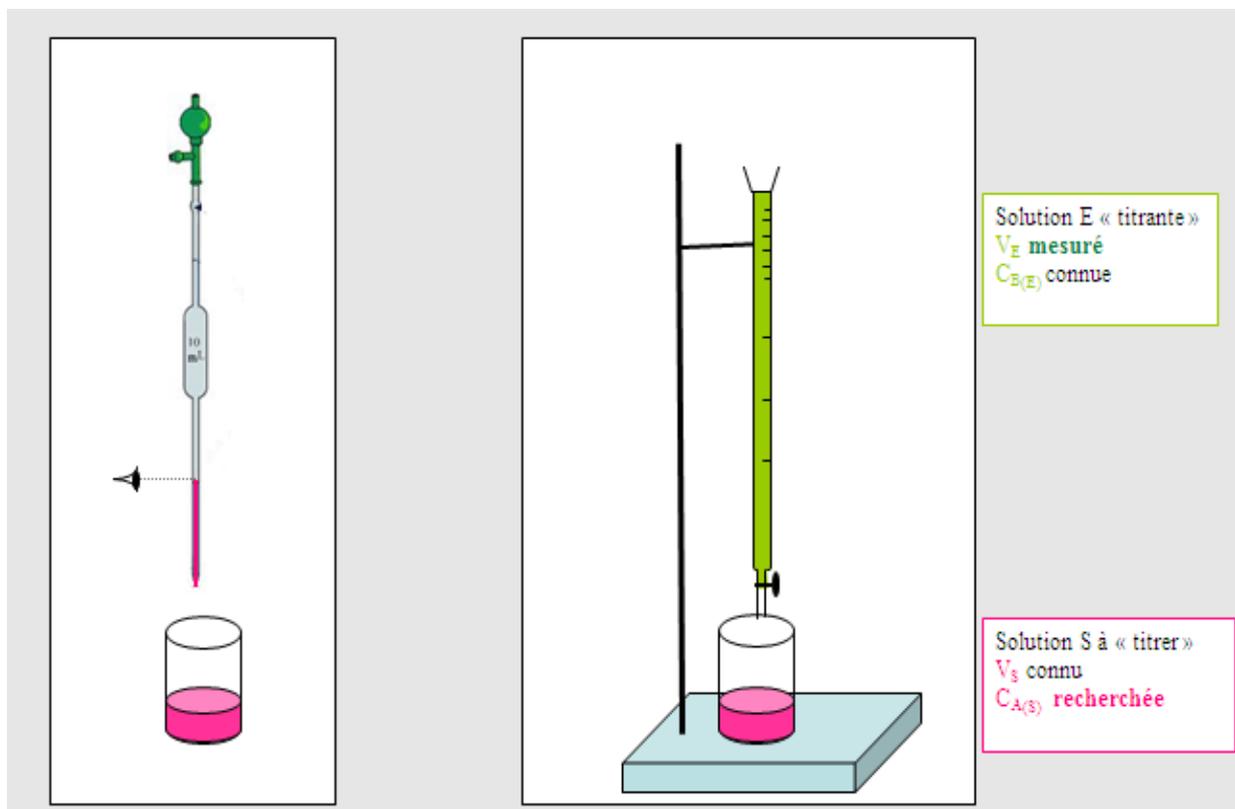


Figure n°08: étapes de volumétrie

1.2.2. Le point d'équivalence

C'est lorsque La quantité de (B) versée a permis de transformer la totalité de (A) initialement présent dans le bécher.

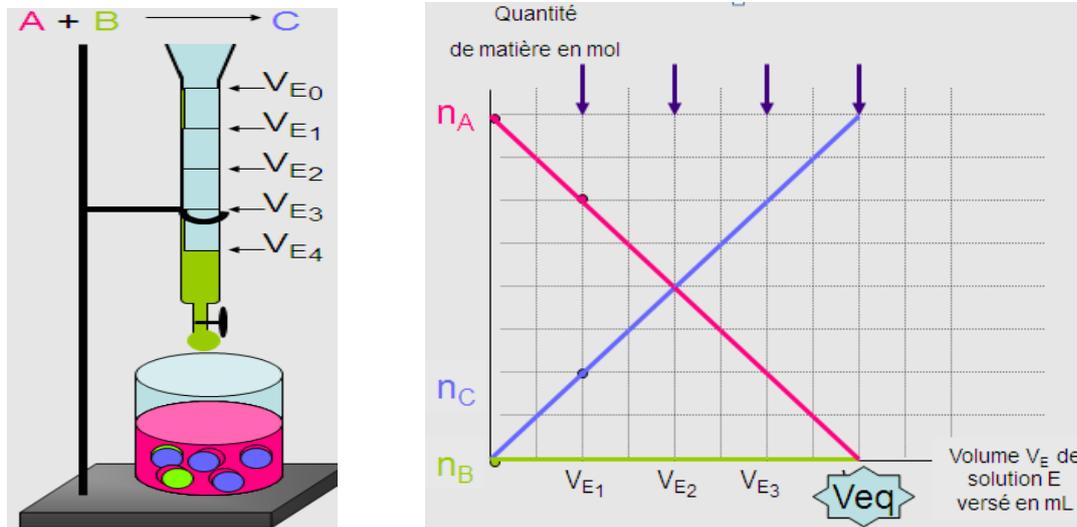


Figure n°09 : point d'équivalence

1.2.3. Détermination de nombre de mole présent dans solution (S)

L'équation de la réaction permet de définir les proportions :

Exemple 01 :

$A + B \rightarrow C$, une mole de A réagit avec une mole de B

On peut écrire : $n_{(A)} \text{ ayant réagi} = n_{(B)} \text{ versé}$

Donc à l'équivalence lorsque tous (A) a réagi :

$n_{(A)} \text{ initialement présent dans la solution (S)} = n_{(B)} \text{ versé dans l'équivalence}$

alors : $C_{A(S)} V_s = C_{B(E)} V_{\text{Equi}}$

$C_{A(S)} = C_{B(E)} V_{\text{Equi}} / V_s$

2. Méthodes physicochimiques d'analyses

2.1. pH-métrie

L'objectif du titrage par suivi pH-métrique est de retrouver la concentration d'une solution acide ou basique. On exploitera pour cela les variations de pH associées aux transformations acido-basiques.

Pour cela, on provoque une réaction entre La solution à titrer (A) (acide) et une solution (B)

« titrante » (base) $A+B \rightarrow C$

La réaction chimique doit être

- connue et unique
- totale
- rapide

2.1.1. Etapes de la pH-métrie

- A) On place un volume connu et précis V_A (ex: 10mL de l'acide éthanoïque) dans un bécher
- B) On place la solution B, de titre connu $C_{(B)}$ dans une burette (ex: 20mL de soude NaOH)

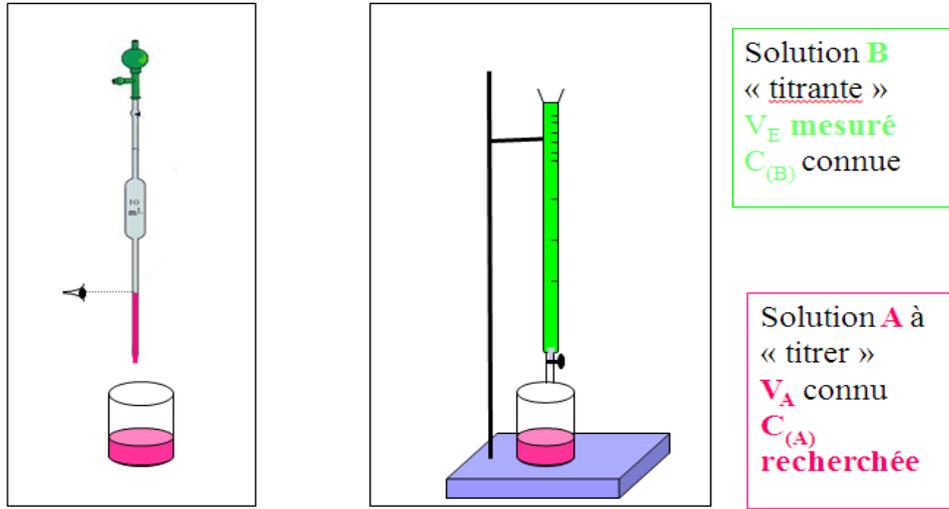


Figure n°10 : étapes A et B de pH-métrie

- C) Introduire la sonde de mesure du pH-metre dans le Bécher
- D) Verser millimètre par millimètre le réactif titrant B dans le Bécher

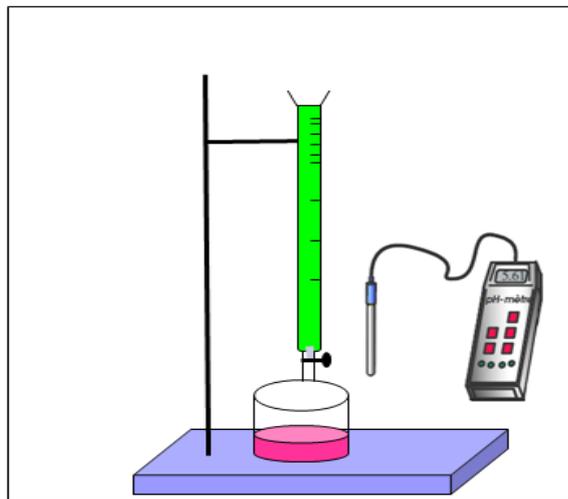


Figure n°11 : étapes C et D de pH-métrie

- E) A chaque ajout, relever dans un tableau le volume V_B et le pH du mélange
- F) Continuer jusqu'à la fin du saut du Ph

Tableau n°01 : exemple d'un tableau représentant l'évolution du V_B et pH du mélange

V_B (mL)	**	**	**	**
pH	***	***	***	***

G) Représenter graphiquement l'évolution $\text{pH} = f(V_B)$

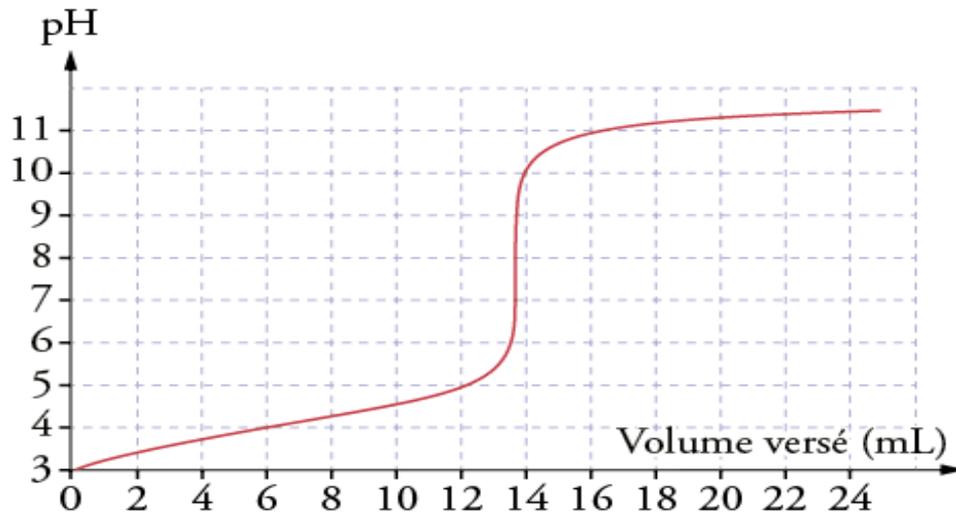


Figure n°12 : exemple d'une représentation graphique $\text{pH} = f(V_B)$

H) Déterminer l'équivalence ou point d'équivalence (E)

La détermination se fait par deux méthodes : la méthode des tangentes parallèles et la méthode de la courbe dérivée $\text{dpH}/\text{d}V_B$

La méthode des tangentes parallèles :

- 1) tracer deux tangentes parallèles (T_1 et T_2) de part et d'autre du saut de pH,
- 2) tracer une troisième droite équidistante et parallèle aux deux premières (D)
- 3) le volume équivalent V_E est le volume pour lequel la droite (D) présente un point d'intersection avec la courbe $\text{pH} = f(V_B)$.

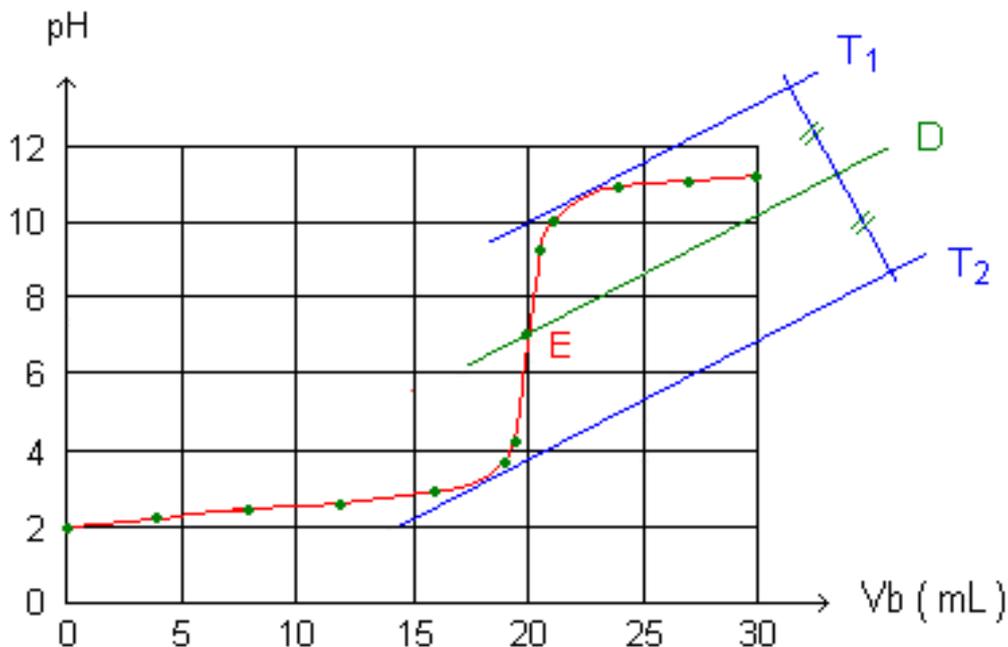


Figure n°13: exemple de méthode des tangentes parallèles

La méthode de la courbe dérivée (dpH/dV_B) :

Le volume à l'équivalence est le volume pour lequel la dérivée est maximale (remarquable par un pic sur la courbe).

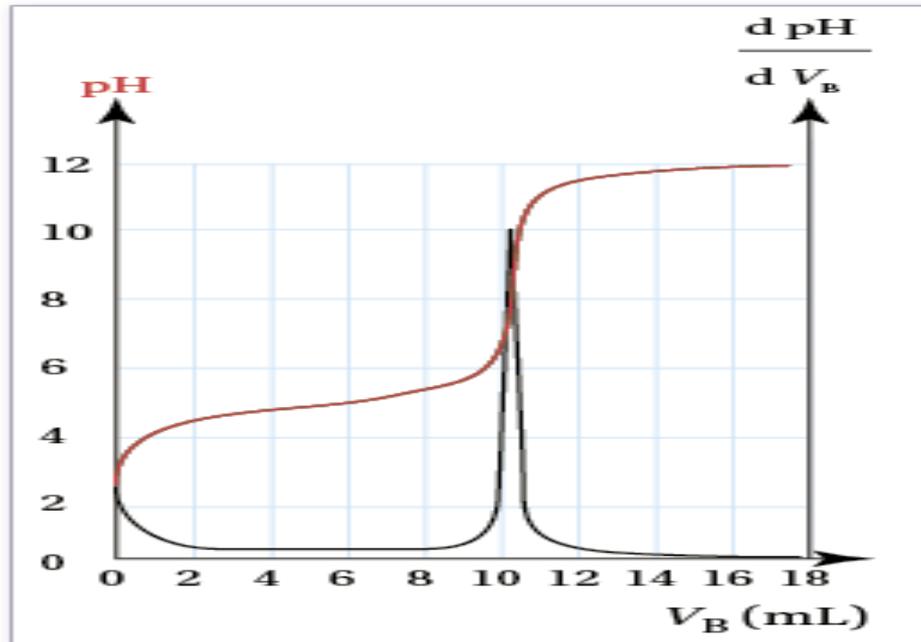


Figure n°14: exemple de méthode de la courbe dérivée (dpH/dV_B)

1.2.2. Détermination de la concentration de (A)

L'équation de la réaction permet de définir les proportions :



On peut écrire : $n_{(A)} \text{ ayant réagi} = n_{(B)} \text{ versé}$

Donc à l'équivalence lorsque tous (A) a réagi : $n_{(A)} = n_{(B)} \text{ d'équivalence}$

$$\text{Alors : } C_A V_A = C_B V_{\text{Equi}}$$

$$C_A = C_B V_{\text{Equi}} / V_A$$

2.2. Conductimétrie

2.2.1. Définition :

Est une méthode physico-chimique d'analyse des solutions aqueuses basée sur le fait qu'une solution qui contient des ions est conductrice de l'électricité.

2.2.2. Passage du courant dans une solution ionique :

On peut faire passer le courant dans une solution ionique en utilisant le montage suivant :

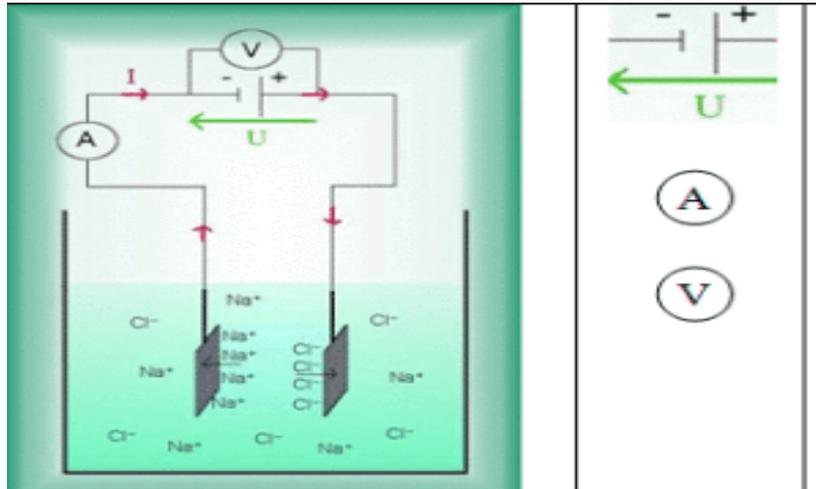


Figure n°15 : principe de conductimétrie

Le passage du courant entre les deux plaques métalliques plongées dans la solution est assuré par le déplacement des ions dans la solution entre les deux plaques.

- Les cations se déplacent dans le sens du courant négatif (voir figure)
- Les anions dans le sens inverse du courant

2.2.3. La conductance (G) :

Soumis à une différence de potentiel, les solutions ioniques laissent passer une certaine quantité de courant. La conductance est la représentation de cette capacité à laisser passer le courant, elle est donc l'inverse de la résistance : $G = 1/R$

Donc d'après la loi d'Ohm $G = I/U$

G : conductance s'exprime en siemens (S)

I : intensité s'exprime en Ampères (A)

U : tension s'exprime en Volts (V)

La conductance d'une solution ionique est proportionnelle à la surface des plaques immergées (S) et à la distance entre ces deux plaques (L). On constate que :

- La conductance augmente lorsque la surface des plaques immergées augmente.
- La conductance augmente lorsque la distance entre les deux plaques diminue.

Donc (**G**) est donc proportionnel à **S/L**.

Remarque :

-Le rapport S/L est appelé **constante de cellule k** ($k=S/L$) et s'exprimera en m : Constante de cellule.

- La conductance G dépend de la température T : Quand la température augmente la conductance augmente car les ions se déplacent plus facilement.

Exemple :

La conductance d'une solution de chlorure de potassium de concentration $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ est égale à 1,273 mS à 20°C et à 1,409 mS à 25°C

2.2.4. Conductivité d'une solution (σ):

Le facteur de proportionnalité est appelé la conductivité de la solution (σ) s'exprime en (S/m):

$$G = \sigma \cdot (S/L) \text{ avec } k=S/L$$

$$G = \sigma \cdot k \Rightarrow \sigma = G/k$$

La conductivité ne dépend pas de la constante de cellule donc de l'appareillage utilisé.

La conductivité d'une solution dépend de la température, de la nature des ions en solutions et de leur concentration :

- Si la température augmente la conductivité augmente.
- La conductivité d'une solution dépend de la nature des ions en solutions.
- La conductivité d'une solution ionique diminue après dilution. Elle dépend de la concentration en ions.

2.2.5. La loi de Kohlrausch :

$$\sigma = \sum_i \lambda_i C_i \text{ avec:}$$

C_i : la concentration de l'espèce i ,

λ_i : Conductivité molaire ionique de l'espèce

Exemple : conductivité d'une solution de chlorure de sodium (Na^+ , Cl^-) :

$$\sigma = \lambda_{\text{Na}^+} \cdot [\text{Na}^+] + \lambda_{\text{Cl}^-} \cdot [\text{Cl}^-]$$

2.2.6. Conductivité molaire ionique (λ_i):

La conductivité molaire ionique de l'espèce i dépend de la mobilité de celle-ci dans l'eau, de la charge qu'elle porte. (λ_i) augmente quand :

- la mobilité de i augmente
- la charge de i augmente comme la mobilité de l'ion i augmente
- la température augmente

2.2.7. Calcul de la conductivité d'une solution (σ):

Pour calculer la conductivité d'une solution il faut faire un bilan ionique de la solution :

- lister tous les cations et anions présent en solution
- calculer les concentrations de chaque ion en mol/L

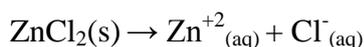
- convertir chaque concentration en mol/m³
- calculer la conductivité de la solution en additionnant le produit de la concentration avec la conductivité molaire ionique pour tous les ions.

Exemple 01 :

Calculer la conductivité d'une solution contenant 10⁻² mol/L de ZnCl₂

Données : $\lambda_{Zn^{+2}} = 10.5 \text{ mSm}^2/\text{mol}$; $\lambda_{Cl^-} = 7.6 \text{ mSm}^2/\text{mol}$

Solution :



$$[Zn^{+2}] = 10^{-2} \text{ mol/L} = 10 \text{ mol/m}^3$$

$$[Cl^-] = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L} = 20 \text{ mol/m}^3$$

$$\sigma = \lambda_{Zn^{+2}} \cdot [Zn^{+2}] + \lambda_{Cl^-} \cdot [Cl^-]$$

$$AN : 10,5 \cdot 10^{-3} \cdot 10 + 7,6 \cdot 10^{-3} \cdot 20$$

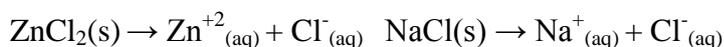
$$\sigma = 0.257 \text{ S/m}$$

Exemple 02 :

Calculer la conductivité d'une solution contenant 10⁻² mol/L de ZnCl₂ et 10⁻² mol/L de NaCl

Données : $\lambda_{Zn^{+2}} = 10.5 \text{ mSm}^2/\text{mol}$; $\lambda_{Cl^-} = 7.6 \text{ mSm}^2/\text{mol}$; $\lambda_{Na^+} = 5 \text{ mSm}^2/\text{mol}$

Solution :



$$[Zn^{+2}] = 10^{-2} \text{ mol/L} = 10 \text{ mol/m}^3$$

$$[Cl^-] = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L} + 10^{-2} \text{ mol/L} = 30 \text{ mol/m}^3$$

$$[Na^+] = 10^{-2} \text{ mol/L} = 10 \text{ mol/m}^3$$

$$\sigma = \lambda_{Zn^{+2}} \cdot [Zn^{+2}] + \lambda_{Cl^-} \cdot [Cl^-] + \lambda_{Na^+} \cdot [Na^+]$$

$$AN: 10,5 \cdot 10^{-3} \cdot 10 + 7,6 \cdot 10^{-3} \cdot 30 + 5 \cdot 10^{-3} \cdot 10$$

$$\sigma = 0.383 \text{ S/m}$$

2.2.8. Quelques valeurs de conductivités molaires ioniques:

Anions (aq)	$\lambda \text{ (S.m}^2/\text{mol)}$	Cations (aq)	$\lambda \text{ (S.m}^2/\text{mol)}$
HO ⁻	2.10 ⁻²	H ⁺	3,5.10 ⁻²
Br ⁻	7,8.10 ⁻³	K ⁺	7,4.10 ⁻³
I ⁻	7,7.10 ⁻³	NH ₄ ⁺	7,4.10 ⁻³
Cl ⁻	7,6.10 ⁻³	Ag ⁺	6,2.10 ⁻³
NO ₃	7,1.10 ⁻³	Na ⁺	5,0.10 ⁻³
CH ₃ COO ⁻	4,1.10 ⁻³	Li ⁺	3,9.10 ⁻³
SO ₄ ⁻²	16.10 ⁻³	Zn ⁺²	10,5.10 ⁻³

2.2.8. Titrage conductimétrique:

Exemple 01 : Titrage des ions chlorure dans lait

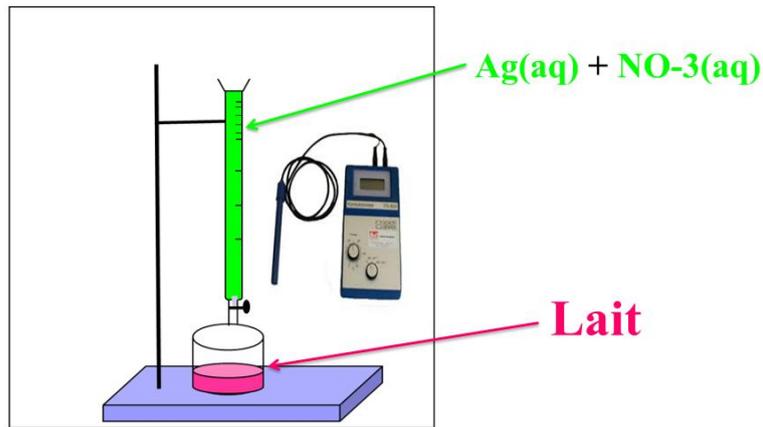
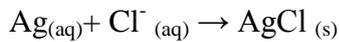


Figure n°16 : titrage des ions chlorure dans lait

Dans ce cas la réaction support du titrage



Les ions présents dans le Becher au cours du titrage:

Cl^{-} , Ag^{+} , NO_3^{-} et d'autres ions présents dans le Lait

Pour interpréter l'évolution de la conductivité au cours du titrage on propose toujours un tableau qui explique l'évolution des ions avant et après l'équivalence. λ_{ions} (mSm²/mol):

$Ag^{+} = 6,2$; $Cl^{-} = 7,6$; $NO_3^{-} = 7,1$

Tableau n°02 : l'évolution de la conductivité

	Autres Lait	Cl^{-}	Ag^{+}	NO_3^{-}	σ
Avant l'équivalence	=	-	0	+	-
Après l'équivalence	=	0	+	+	+

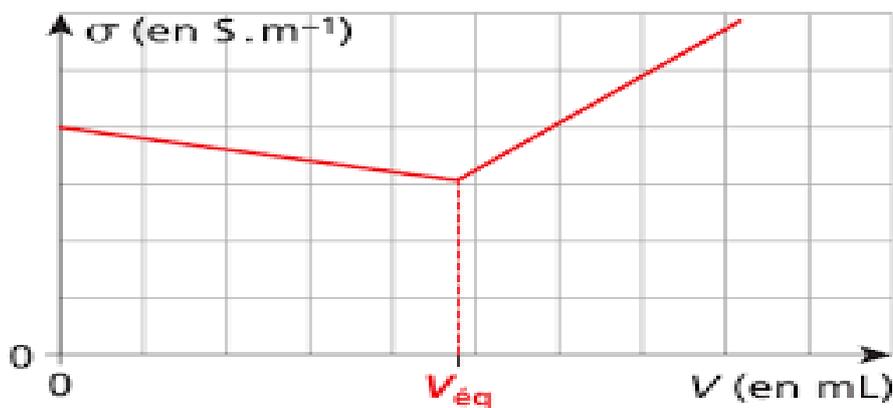
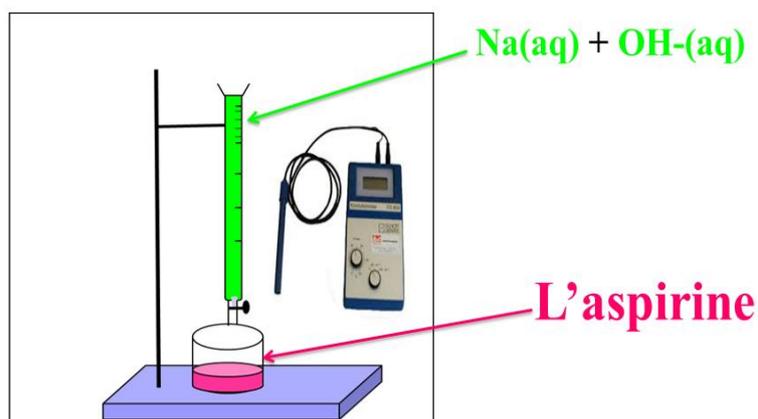


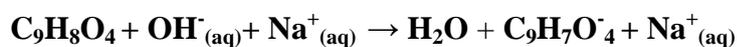
Figure n°17 : graphe $\sigma = f(V_{Equi})$ (exemple 01)

Explication du changement de pente a l'équivalence :

Tout au long du dosage la concentration en autres ions de Lait reste constante. Avant l'équivalence, la variation de conductivité est donc due à la disparition des ions chlorures remplacés par des ions nitrates. Or ces derniers ont une conductivité ionique molaire inférieure aux chlorures. La conductivité diminue lentement jusqu'au point équivalent. Après l'équivalence, on rajoute des ions Ag^+ et NO_3^- . La conductivité remonte rapidement.

Exemple 02 : Titrage de l'aspirine dans un comprimé par l'hydroxyde de sodium :**Figure n°18 :** Titrage de l'aspirine dans un comprimé par l'hydroxyde de sodium

Dans ce cas la réaction support du titrage



Les ions présents dans le Becher au cours du titrage :

OH^- , Na^+ , $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_4^-$, et d'autres ions présents dans le comprimé

Pour interpréter l'évolution de la conductivité au cours du titrage on propose toujours un tableau qui explique l'évolution des ions avant et après l'équivalence.

λ_{ions} (mSm²/mol): $\text{Na}^+ = 5$; $\text{OH}^- = 20$; $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_4^- = 3,6$

Tableau n°03 : l'évolution de la conductivité

	Autres ions	OH^-	Na^+	$\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_4^-$	σ
Avant l'équivalence	=	0	+	+	+
Après l'équivalence	=	+	+	=	+

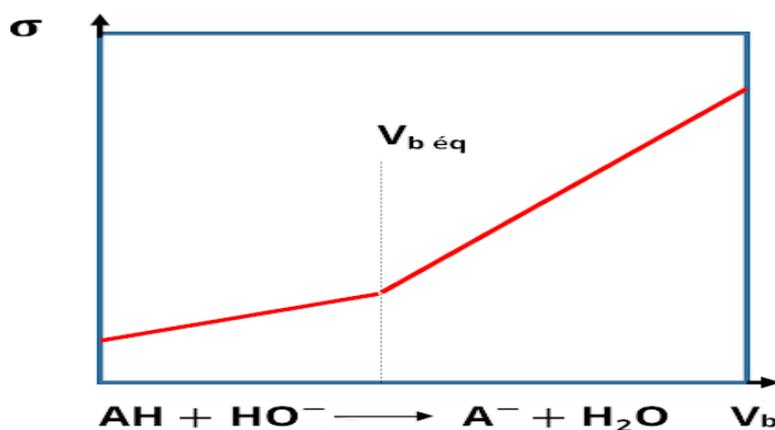


Figure n°18 : graphe $\sigma = f(V_{\text{Equi}})$ (exemple 02)

Explication du changement de pente a l'équivalence :

Tout au long du dosage la concentration en autres ions présents dans le comprimé reste constante. Avant l'équivalence, la variation de conductivité est donc due à la réaction de l'aspirine avec les ions OH^- . Or ces derniers ont une conductivité ionique molaire supérieure à l'aspirine. La conductivité augmente lentement jusqu'au point équivalent. Après l'équivalence, on rajoute des ions OH^- et Na^+ . La conductivité remonte rapidement.

Pour la détermination de la concentration de (A) :

L'équation de la réaction permet de définir les proportions :



On peut écrire : $n_{(A)} \text{ ayant réagi} = n_{(B)} \text{ versé}$

Donc à l'équivalence lorsque tous (A) a réagi : $n_{(A)} = n_{(B)} \text{ d'équivalence}$

$$\text{Alors : } C_A V_A = C_B V_{\text{Equi}}$$

$$C_A = C_B V_{\text{Equi}} / V_A$$

2.3. Polarographie

2.3.1. Définition

La polarographie est classée parmi les méthodes dites **voltammétriques** ou encore **voltampérométriques**. Ce terme englobe un ensemble de méthodes électro-analytiques basées sur l'interprétation des courbes (**intensité-potentiel**) relevées au niveau d'une (micro)électrode de travail. C'est une méthode d'analyse réservée à l'étude des oxydations et des réductions des espèces sur une électrode à goutte tombante de mercure, (**SMDE = Static Mercury Drop Electrode** ou la **DME = Dropping Mercury Electrode**), dont on fait varier le potentiel proportionnellement d'une manière lente par rapport à une électrode de référence.

2.3.2. Les électrodes : Comme nous venons de le mentionner, la cellule polarographique se compose de trois électrodes de types différents. L'électrode de travail, l'électrode de référence et l'électrode auxiliaire.

2.3.2.1. L'électrode de travail

En polarographie, l'électrode de travail est constituée principalement d'un réservoir de mercure surplombant un capillaire. Celui-ci permet de débiter, par l'intermédiaire d'une pression suffisante d'azote, une goutte de mercure.

2.3.2.2. L'électrode de référence

C'est une électrode dont le potentiel est remarquablement stable même lorsqu'elle débite de faibles courants. Comme son nom l'indique, elle sert de référence au potentiostat afin d'appliquer une différence de potentiel exacte entre cette électrode et l'électrode de travail, et ainsi de faire varier de façon exacte et connue le potentiel appliqué à l'électrode de travail. Par le passé, l'électrode au calomel saturé était la plus souvent utilisée. Elle est constituée d'une solution de KCl saturé en Hg_2Cl_2 en contact avec du mercure. Actuellement, l'électrode au calomel saturé est remplacée par l'électrode d'argent en raison de la consommation déjà élevée de mercure au sein de l'électrode multi-mode et de sa grande toxicité.

2.3.2.3. L'électrode auxiliaire

Celle-ci sert à boucler le circuit et est constituée d'un barreau de platine ou de carbone.

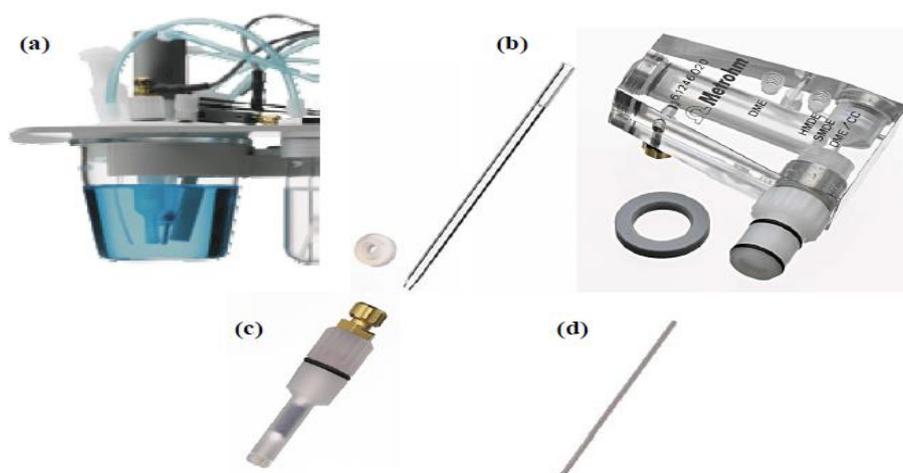


Figure n°19 : Cellule polarographique accompagnée des trois électrodes composant le système potentiostatique. (a) La cellule, (b) l'électrode de travail, (c) l'électrode de référence et (d) l'électrode auxiliaire.

2.3.3. Principe de la polarographie

Le principe même de la polarographie est le suivant : dans une cellule d'électrolyse, trois électrodes sont disposées et plongent dans la solution à étudier. Les trois électrodes sont comme nous venons de le voir : une électrode de référence, une électrode auxiliaire et une électrode de travail, en général une électrode à goutte de mercure. Un potentiel décroissant est appliqué au niveau de la goutte de mercure, ce qui permet l'observation de l'intensité d'un courant dû à l'oxydation ou à la réduction des composés présents dans le milieu en fonction de ce potentiel appliqué.

En présence d'un composé électroactif dans la solution, le courant augmente rapidement lorsque le potentiel arrive à une valeur seuil capable de réduire ou oxyder la substance. La courbe obtenue se présente sous une forme sigmoïdale (une courbe en « S ») qui est appelée vague polarographique.

La hauteur de la vague est proportionnelle à la concentration et le potentiel de la vague est représentatif du composé électrolysé.

Ce potentiel est défini par le « potentiel de demi-vague » ou « potentiel de demi-palier » c'est-à-dire le potentiel auquel le courant atteint la moitié de sa valeur limite.

La relation d'Ilkovic (1) permet de déterminer l'intensité du courant résultant de la réduction ou de l'oxydation de l'espèce électro-active :

$$i_d = 605 \cdot n \cdot D^{1/2} \cdot C \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6} \dots\dots\dots(1)$$

Où

i_d = courant de diffusion durant la vie de la goutte (μA)

605 = constante tenant compte de la valeur de π , de la constante de Faraday et de la densité du mercure

n = nombre d'électrons échangés

D = coefficient de diffusion du dépolarisant (cm^2/sec)

C = concentration en dépolarisant (mmol/L)

m = masse de mercure s'écoulant à travers le capillaire (mg/sec)

t = temps de vie d'une goutte (s)

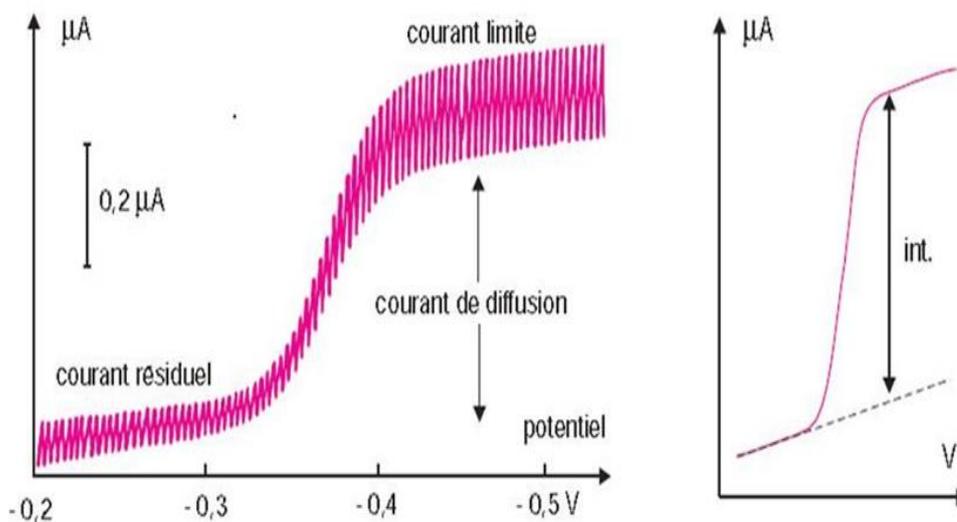


Figure n°20 : vague polarographique