



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة احمد بن يحيى الونشريسي تيسمسيلت

Université Ahmed Ben Yahia El Wancharissi de Tissemsilt

كلية العلوم والتكنولوجيا

Faculté des Sciences et de la Technologie

قسم علوم الطبيعة والحياة

Département des Sciences de la Nature et de la Vie

POLYCOPIÉ DE :

Techniques d'analyse en biologie

Destiné aux étudiants de 1^{ère} année Master, option « Biochimie appliquée »

Préparé par
MOUSSAOUI Badreddine
Maître de conférences A

Année universitaire 2022-2023

Sommaire

Chapitre I : Méthodes d'analyses chimiques	01
I.1. La gravimétrie	01
I.1.1. Par précipitation	01
I.1.2. Par volatilisation	15
I.2. Titrimétrie	17
I.2.1. Les titrages volumétriques	17
I.2.2. Les titrages gravimétriques	28
Chapitre II : Les techniques électrochimiques	29
II.1. Potentiométrie	32
II.2. La coulométrie et l'électrogravimétrie	45
Chapitre III. Analyse instrumentale spectroscopique : spectroscopie atomique	57
III.1. Spectroscopie d'absorption atomique SAA.....	64
III.2. Spectroscopie d'émission à flamme SEF	66
Chapitre IV : Les techniques de séparation.....	70
IV.2. La décantation	70
IV.2. La sédimentation	71
IV.3. La centrifugation	71
IV.4. La filtration	75
IV.5. La distillation.....	84
Chapitre V : Hydrodynamique	89
Références bibliographiques	90

Chapitre I : Méthodes d'analyses chimiques

I. La gravimétrie

Les méthodes gravimétriques sont «des méthodes quantitatives qui sont basées sur la détermination de la masse d'un composé pur auquel l'analyte est apparenté chimiquement». Ces dosages traditionnels supposent la transformation de l'élément, de l'ion ou du radical à doser en un composé stable permettant une pesée directe, ou bien sa conversion en une autre forme chimique pouvant être facilement dosée.

La masse de l'analyte dans l'échantillon de départ peut alors être aisément calculée si l'on connaît la formule du composé formé et les masses atomiques relatives des éléments constitutifs. Ces méthodes se classent en deux groupes principaux: les méthodes par précipitation et les méthodes par volatilisation.

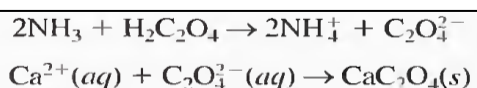
I.1. Les méthodes par précipitation

I.1.1. Paramètres généraux

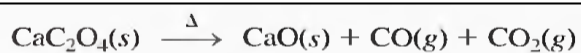
L'analyte est converti en un précipité très peu soluble qui est ensuite filtré, lavé de ses impuretés et transformé en un produit de composition connue par un traitement thermique approprié. Ce produit est ensuite pesé. Les méthodes gravimétriques d'analyse sont basées sur des mesures de masse effectuées à l'aide d'un instrument qui fournit des résultats très exacts et précis: la balance analytique.

Exemple: le dosage du calcium dans les eaux minérales par la technique AOAC (the Association of Official Analytical Chemists), consiste à:

- ajouter un excès d'acide oxalique $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ à un volume d'échantillon mesuré avec soin, avant d'ajouter l'ammoniaque qui entraîne la précipitation quasi totale du calcium sous forme d'oxalate de calcium:



- Le précipité est recueilli dans un creuset filtrant de masse connue, séché, et chauffé au rouge, où le précipité se transforme complètement en oxyde de calcium



- Le creuset contenant le précipité est refroidi et pesé, afin de déterminer la masse d'oxyde de calcium par différence.

I.1.1.1. Calcul de résultats à partir de données gravimétriques

Les résultats d'une analyse gravimétrique sont généralement calculés à partir de deux mesures expérimentales: la masse de l'échantillon et la masse d'un produit de composition

connue. Lorsque ce produit n'est autre que l'analyte X lui-même, la concentration est donnée par l'équation :

$$\text{Fraction massique de X} = \frac{\text{masse de X}}{\text{masse de l'échantillon}} \cdot 100\%$$

Le facteur gravimétrique est donnée par

$$FG = \frac{a}{b} \times \frac{M \text{ de l'inconnu}}{M \text{ du produit pesé}}$$

Où: a et b sont de petits nombres entiers dont les valeurs sont telles que les nombres de moles du numérateur et du dénominateur sont chimiquement équivalents.

$$\text{Fraction massique de X} = \frac{\text{masse du produit} \times FG}{\text{masse de l'échantillon}} \cdot 100\%$$

Exemple:

Un échantillon de 0,3516 g d'un détergent commercial au phosphate est chauffé au rouge afin de détruire ses composants organiques. Le résidu est ensuite traité à chaud par **HCl** qui transforme **P** en **H₃PO₄**. L'anion phosphate est précipité sous forme de **MgNH₄PO₄·6H₂O** par addition de **Mg²⁺** puis de **NH₃** aqueux. Après avoir été filtré et lavé, le précipité est converti en **Mg₂P₂O₇** (222,57 g/mol) par calcination à 1000°C. Le résidu sec pèse 0,2161 g. Calculez la fraction massique de P (30,974 g/mol) dans l'échantillon?

Solution:

La masse d'analyte vaut: $= 0.2161 \times \frac{2 \times 30.974}{222.57} = 0.060147 \approx 0.0615 \text{ g (P)}$

$$\text{Fraction massique de P} = \frac{0.2161 \times \frac{2 \times 30.974}{222.57}}{0.3516} \times 100\% = 17.107 \approx 17.11\%$$

I.1.1.2. Propriétés des précipités et des réactifs précipitants

a) Idéalement, un réactif précipitant gravimétrique doit:

réagir avec l'analyte de manière spécifique (rares, ne réagissent qu'avec une seule espèce chimique, à l'exemple du diméthylglyoxime qui ne précipite, en solution alcaline, que les **Ni²⁺**) ou du moins de manière sélective (plus courants, réagissent avec un nombre limité d'espèces, comme le **AgNO₃** qui ne précipitent, en solution acide, que les ions **Cl⁻**, **Br⁻**, **I⁻** et **SCN⁻**).

b) De son côté, le produit formé doit être:

1. facilement filtré et lavé de ses contaminants ;
2. suffisamment peu soluble pour qu'aucune perte significative de l'analyte ne se produise au cours des opérations de filtration et de lavage ;
3. inerte vis-à-vis des constituants de l'atmosphère ;

4. de composition bien définie après avoir été séché ou, si nécessaire, calciné.

Très peu de réactifs remplissent parfaitement toutes ces conditions.

I.1.1.3. Paramètres qui déterminent la taille particulière des précipités

Les dimensions particulières des solides formés par précipitation sont extrêmement variables:

1. les particules, invisibles à l'œil nu (diamètre compris entre 10^{-7} et 10^{-4} cm) nommées **colloïdes**, donnent des suspensions colloïdales qui sédimentent difficilement et ne sont pas facilement filtrables.
2. les particules peuvent avoir des dimensions de l'ordre du dixième de millimètre ou plus; leur dispersion dans la phase liquide amène à la suspension **crystalline**, qui sédimentent spontanément et peuvent être facilement filtrées.

La taille des particules d'un précipité dépend de nombreux paramètres expérimentaux tels que (la solubilité, la température, la concentration des réactifs et la vitesse à laquelle ils sont mélangés), dont l'effet global est réuni en une seule propriété du système appelée **la sursaturation relative**:

$$\text{Sursaturation relative} = \frac{Q-S}{S}$$

Q: est la concentration d'une espèce donnée à tout instant, S: sa solubilité à l'équilibre.

La taille particulière d'un précipité est une fonction inverse de la sursaturation relative moyenne au cours de l'addition du réactif; lorsque $(Q - S)/S$ est grand le précipité est plutôt colloïdal ; si $(Q - S)/S$ est petit, l'obtention d'un solide cristallin est plus probable.

N.B: Les réactions de précipitation sont souvent si lentes qu'on atteint aisément l'état de sursaturation, favorisant l'apparition de suspension colloïdale, même en ajoutant le réactif goutte à goutte.

I.1.1.4. Mécanisme de formation des précipités et effet de la sursaturation

Il est toujours souhaitable d'obtenir des précipités constitués de grosses particules, car elles sont plus faciles à filtrer et à laver de leurs impuretés, comme ils sont habituellement plus purs que les précipités finement divisés.

Les précipités se forment selon deux mécanismes: par *nucléation* et par *croissance particulière*:

- Lors de la nucléation, un petit nombre d'ions, d'atomes ou de molécules (peut-être seulement quatre ou cinq) s'assemblent pour former une entité solide stable: le noyau. Ces derniers se forment souvent à la surface de contaminants solides en suspension tels que des grains microscopiques.
- La précipitation ultérieure implique une compétition continue entre de nouvelles nucléations et la croissance des noyaux déjà formés (croissance particulière).

La taille particulière d'un précipité nouvellement formé est déterminée par le mécanisme le plus rapide, régi par l'effet de la sursaturation relative. Lorsque la sursaturation relative est élevée lors de la formation du précipité, la nucléation est le mécanisme de précipitation

dominant, où il s'installe rapidement ce qui entraîne la formation d'un grand nombre de petites particules.

Par contre, lorsque la sursaturation relative est faible, la vitesse de croissance particulière a tendance à l'emporter et le solide se dépose sur des particules préexistantes à l'exclusion de toute nouvelle nucléation. Il en résulte une suspension cristalline incluant un plus petit nombre de plus grosses particules.

I.1.1.5. Contrôle expérimental de la taille particulière

Pour former des précipités cristallins, il faut minimiser la sursaturation:

- élever la température et contrôler l'acidité (si S dépend du pH), pour augmenter la solubilité du précipité (S),
- diluer les solutions ou encore ajouter lentement le réactif précipitant sous forte agitation (pour réduire Q).

Remarque:

Un bon nombre de précipités ne peuvent être obtenus sous forme cristalline dans les conditions expérimentales usuelles, car la solubilité S est habituellement négligeable devant Q et la sursaturation relative reste donc considérable pendant toute la formation du précipité. Il en résulte donc une suspension colloïdale. Exemple: Les oxydes hydratés de fer(III), sulfures de la plupart des ions des métaux lourds.

I.1.2. Les étapes de la précipitation

I.1.2.1. La coagulation

I.1.2.1.1. La coagulation des colloïdes

Les suspensions colloïdales restent souvent stables pendant de longues périodes et ne sont pas directement utilisables en gravimétrie parce que leurs particules sont trop petites pour être facilement filtrées. Cette stabilité résulte du fait que les particules soient toutes chargées positivement ou négativement, suite à l'adsorption des cations (ou des anions) à leur surface, et qu'elles se repoussent mutuellement.

I.1.2.1.1.1. Charge des particules colloïdales

La nature et le nombre d'ions qui se positionnent sur la surface d'une particule colloïdale dépendent de plusieurs variables, avec un privilège de l'adsorption des ions du réseau (particule) que tout autre ion.

L'adsorption et donc la charge d'une particule, augmente rapidement avec la concentration des ions constitutifs du réseau en solution, pour devenir constante et indépendante de la concentration, quand la surface des particules est entièrement recouverte par les ions adsorbés.

Exemple : Si l'on ajoute graduellement du NaCl à une solution de AgNO_3 , les particules colloïdales de AgCl formées se chargent positivement (Figure 01), due à l'adsorption des ions Ag^+ qui sont présents en excès dans le milieu, sur les ions Cl^- ancrés à la surface du solide. Cette charge ne devient négative qu'en adsorbant des ions Cl^- , devenant excédentaires en solution après l'addition d'une quantité de NaCl.

La charge de surface est minimale lorsque le liquide surnageant ne contient aucun des deux ions en excès.

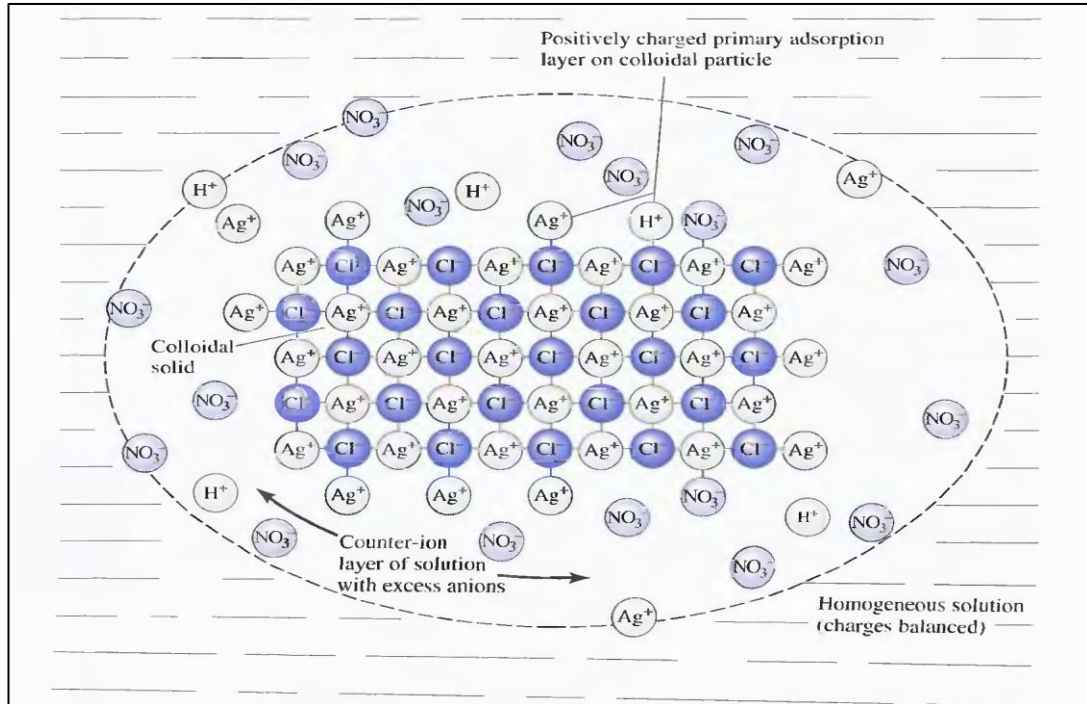


Figure 01. une particule colloïdale de AgCl en suspension dans une solution de AgNO_3

I.1.2.1.1.2. La double couche électrique et la charge effective

Le colloïde est entouré d'une enveloppe appelé **la double couche électrique**, constituée d'une couche de charges adsorbées en surface ou *couche d'adsorption primaire* et d'une couche de charges opposées situées dans la solution contiguë ou *couche des contre-ions*. Dans l'exemple, *la couche d'adsorption primaire* est constituée principalement d'ions argent, alors que *la couche des contre-ions*, contient un excès d'anions (principalement des ions nitrates).

C'est cette double couche électrique, auquel l'épaisseur caractéristique est appelée **longueur de Debye (d)** qui stabilise la suspension colloïdale en empêchant les particules individuelles de s'approcher assez près l'une de l'autre et de s'agglomérer.

La figure ci-dessous montre **la charge effective** de deux particules de chlorure d'argent, elle peut être considérée comme une mesure de la force répulsive que la particule exerce sur ses congénères dans la solution. On Note que:

1. La courbe (a) supérieure correspond à une particule dans une solution qui contient un excès de nitrate d'argent alors que la courbe inférieure (a) représente une particule dans une solution qui en contient beaucoup moins.

- la charge effective chute rapidement lorsqu'on s'éloigne de la surface et qu'elle tend vers zéro à la distance d_1 ou d_2 . Cette diminution (positive dans les deux cas) est causée par la charge négative des contre-ions en excès dans la double couche qui entoure chaque particule.
- À la distance d_1 ou d_2 , le nombre de contre-ions dans la couche est à peu près égal au nombre d'ions de la couche d'adsorption primaire à la surface de la particule, de sorte que la charge effective de la particule tend vers zéro.

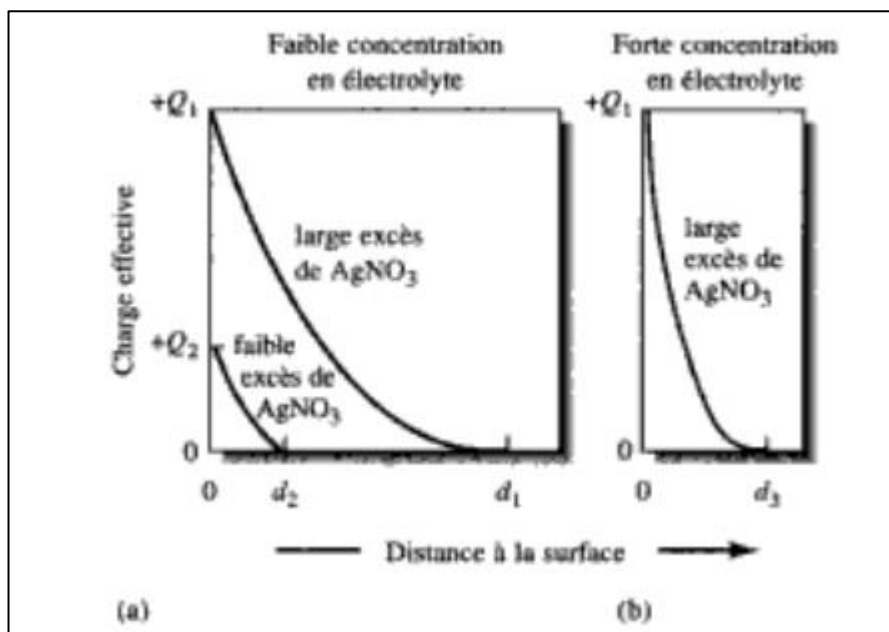


Figure 02. effet des concentrations en AgNO_3 et en électrolyte sur l'épaisseur de la double couche électronique d'une particule colloïdale AgCl

Le schéma supérieur de la **Figure 03** représente deux particules de chlorure d'argent et leurs couches de contre-ions lorsqu'elles s'approchent l'une de l'autre dans la solution concentrée de nitrate d'argent.

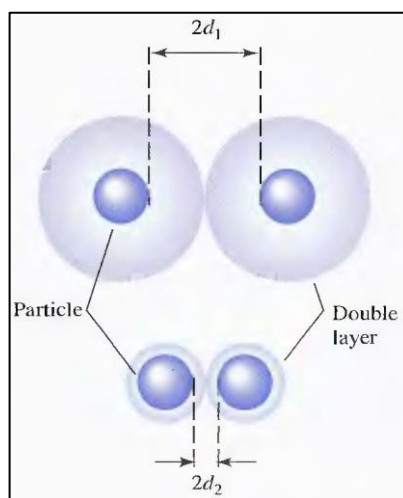


Figure 03. le rapprochement de deux particules AgCl en solution AgNO_3 : supérieure (en excès), inférieure (diluée).

On constate que:

1. la charge effective des particules dans la solution concentrée, les empêche de s'approcher l'une de l'autre à une distance inférieure à $2d_1$; distance trop grande pour que la coagulation se produise.
2. dans la solution diluée de nitrate d'argent, les deux particules peuvent s'approcher l'une de l'autre à une distance $2d_2 (< 2d_1)$.
3. Si la concentration en nitrate d'argent diminue encore, la distance entre les particules devient suffisamment faible pour que les forces d'agglomération puissent agir et que la coagulation du précipité commence à se manifester.

I.1.2.1.1.3. L'agglomération

La transformation d'une suspension colloïdale en un solide filtrable, par des opérations qui lient les particules colloïdales individuelles pour former une masse amorphe qui se sépare de la solution, est appelée *coagulation* ou *agglomération*. La coagulation peut souvent être provoquée par:

1. un bref chauffage, surtout en régime d'agitation, qui diminue le nombre d'ions adsorbés et donc la distance d_1 . À une température plus élevée, les particules peuvent aussi acquérir assez d'énergie cinétique pour vaincre la barrière de répulsion causée par la double couche.
2. l'augmentation de la concentration en électrolyte de la solution est encore plus efficace, puisqu'elle compresse la couche des contre-ions en augmentant sa concentration au voisinage de chaque particule, ce qui diminue par conséquent, le volume nécessaire pour équilibrer la charge de la couche d'adsorption primaire et rapproche alors les particules à des distances plus faibles.

I.1.2.1.1.4. La peptisation

C'est le processus de retour d'un colloïde coagulé à son état dispersé original, conduisant à des eaux de lavage troubles à cause de la redispersion des particules qui passent à travers le filtre. Le lavage du colloïde coagulé, élimine une partie de l'électrolyte par lixiviation du liquide interne en contact avec les particules solides, ce qui a pour effet d'augmenter l'épaisseur de la couche des contre-ions, de rétablir les forces répulsives et détacher les particules de la masse coagulée.

Ce problème est usuellement résolu en lavant le précipité avec une solution contenant un électrolyte qu'on peut ultérieurement volatiliser. Exemple: Le AgCl est lavé avec une solution diluée d'acide nitrique qui se volatiliserait lors de l'étape de séchage subséquente.

I.1.2.1.1.5. Le mûrissement

Afin de l'optimiser, la précipitation des colloïdes s'effectue à chaud, sous agitation et avec des solutions qui contiennent assez d'électrolyte pour assurer une coagulation satisfaisante.

Le mûrissement ou maturation, est le maintien du colloïde coagulé à haute température pendant plus d'une heure dans la solution où il s'est formé (la solution mère), pour qu'il perde son eau faiblement liée et donne une masse plus dense et plus facile à filtrer.

I.1.2.1.2. Coagulation des précipités cristallins

En plus de la taille et la filtrabilité des particules cristallines individuelles contrôlables jusqu'à un certain point, les précipités cristallins sont plus faciles à filtrer et à purifier que les colloïdes coagulés.

I.1.2.1.2.1. *Méthodes pour améliorer la taille particulière et la filtrabilité*

La taille particulière de solides cristallins est accrue:

- en minimisant Q: on utilise des solutions diluées et on ajoute le réactif précipitant lentement, sous bonne agitation.
- et/ou en maximisant S: on effectue la précipitation à chaud ou en fixant judicieusement le pH.

Le mûrissement des précipités cristallins s'opère sans agitation (améliorent guère leurs caractéristiques) et permet souvent d'obtenir un produit plus pur et plus facile à filtrer:

- Cette amélioration est causée par la dissolution et la recristallisation procédant en continue et accélérées par une élévation de la température,
- La recristallisation résulte apparemment du pontage entre des particules adjacentes, pour donner des agrégats cristallins plus gros et plus faciles à filtrer.

I.1.2.2. Le séchage et la calcination des précipités

Après l'avoir filtré, on chauffe le précipité à une température qui varie (de 100 à 1000°C), afin d'éliminer le solvant et toutes les espèces volatiles éventuellement fixées, jusqu'à ce que sa masse devienne constante.

Dans certains cas, le précipité est décomposé par calcination pour former un autre solide de composition connue.

Ces données ont été obtenues à l'aide d'une thermobalance automatique, qui enregistre en continu la masse d'une substance durant l'augmentation de sa température à vitesse constante. Dans la figure ci-dessous, l'humidité est complètement éliminée du chlorure d'argent au-dessus de 110°C, de l'oxyde d'aluminium à plus de 1000°C.

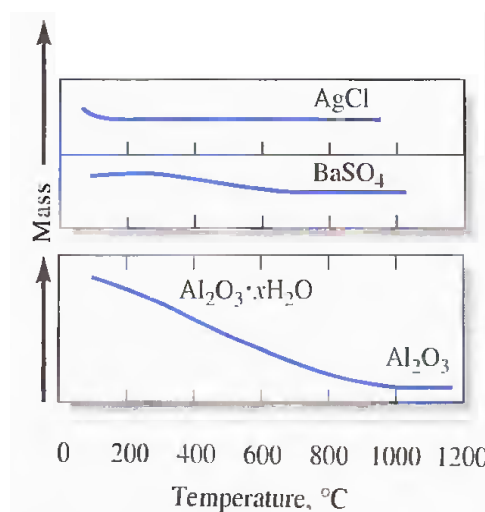


Figure 04. Effet de la température sur la masse des précipités (chlorure d'argent, sulfate de baryum et oxyde d'aluminium)

I.1.3. Contraintes liées à la précipitation

I.1.3.1. La co-précipitation

C'est le phénomène au cours duquel des composés normalement dissous (solubles), s'incorporent au précipité durant sa formation. Il existe quatre types de co-précipitation, dont deux sont des processus d'équilibre (l'adsorption de surface, la formation de cristaux mixtes),

tandis que les deux autres résultent des modalités de croissance du cristal (l'occlusion et le piégeage mécanique).

N.B.: La solution n'est pas saturée en l'espèce co-précipitée. La contamination d'un précipité par une autre substance dont le produit de solubilité a été dépassé ne constitue donc pas une réelle co-précipitation.

La surface spécifique:

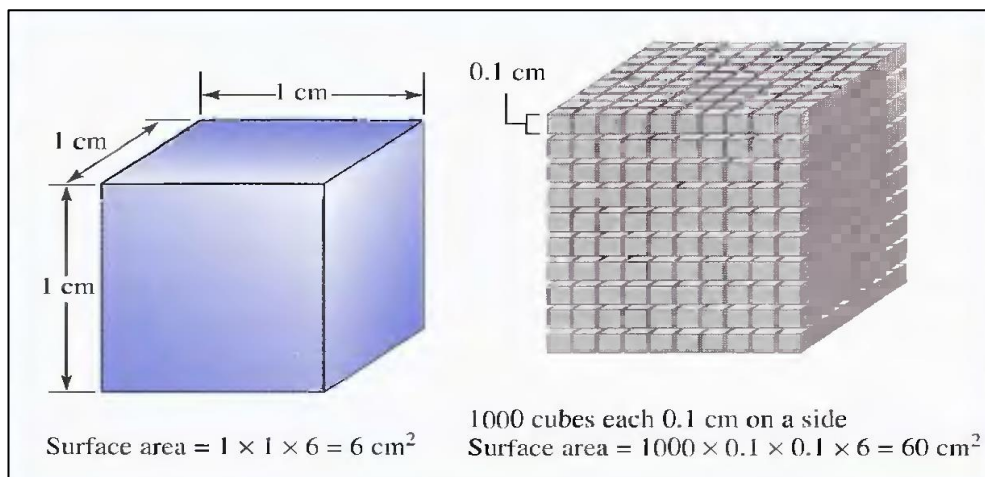


Figure 05. Augmentation de surface par unité de masse causée par la diminution de la taille particulaire.

Elle est définie comme la surface par unité de masse de solide (en cm^2/g) et augmente considérablement si la taille particulaire diminue, et elle devient gigantesque dans le cas des colloïdes. La taille particulaire d'une suspension cristalline est généralement 0.1 à 0,01 cm, la surface spécifique d'un précipité est habituellement entre 30 et 300 cm^2/g . Pour 2 g d'un colloïde constitué de 10^{18} particules dont les dimensions sont de l'ordre de 10^{-6} cm, la surface spécifique vaut $3 \times 10^6 \text{ cm}^2/\text{g}$, c'est-à-dire 300 m^2/g .

Exemple:

Pour un cube de 2 g de masse et 1 cm de côté (surface totale est donc de 6 cm^2); sa surface spécifique vaut $6 \text{ cm}^2/2 \text{ g} = 3 \text{ cm}^2/\text{g}$. Si on divise ce cube en 1000 cubes de 0.1 cm de côté, la surface de chaque face vaut 0,01 cm^2 , et la surface totale sera 0,06 cm^2 . En tenant compte des 1000 cubes, on calcule une surface totale de 60 cm^2 ; la surface spécifique vaut donc 30 cm^2/g .

Si on continue cette fragmentation, on trouve que la surface spécifique atteint 300 cm^2/g pour les 10^6 cubes qui ont 0,01 cm de côté.

I.1.3.1.1. L'adsorption de surface

C'est le processus au cours duquel un électrolyte soluble est amené de la solution à la surface d'un colloïde coagulé. Ce contaminant co-précipité est constitué d'un ion adsorbé dans la couche primaire et d'un ion de charge opposée situé dans la couche adjacente peuplée par les contre-ions.

Cette principale source de co-précipitation, est d'autant plus importante que la surface spécifique du précipité est grande, ce qui est le cas des colloïdes coagulés:

- ses conséquences sur la pureté des solides cristallins, sont habituellement indécélables, en raison de la surface spécifique relativement petite de ces solides.
- La coagulation d'un colloïde ne réduit pas significativement l'adsorption parce que le solide coagulé présente toujours une surface interne importante au contact du solvant.

Exemple: la co-précipitation du AgNO_3 sur le AgCl

Le chlorure d'argent coagulé, formé au cours du dosage gravimétrique de l'ion chlorure, est contaminé par des ions argent adsorbés dans la couche primaire et par des ions nitrate ou d'autres anions présents dans la couche de contre-ions.

Il en résulte que le nitrate d'argent, malgré sa très grande solubilité, co-précipite avec le chlorure d'argent.

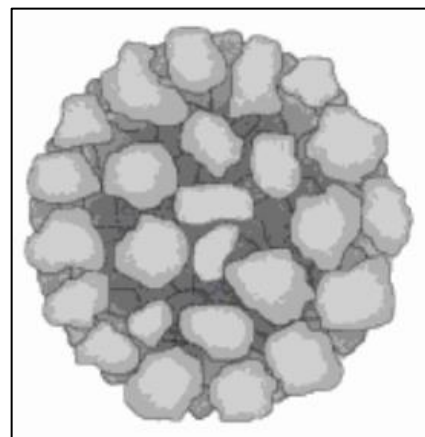


Figure 06. Un colloïde coagulé, notez la très grande surface interne exposée au solvant

La pureté de la plupart des colloïdes coagulés est améliorée par:

1. Le mûrissement qui chasse l'eau du solide et donne une masse plus dense et ne laisse à l'adsorption qu'une plus petite surface spécifique.
2. Le lavage avec une solution d'électrolyte volatil, qui déplace les électrolytes non volatils ajoutés pour provoquer la coagulation, non par enlèvement des ions adsorbés dans la couche primaire fortement liées à la surface du solide, mais par échange entre les contre-ions existants et les ions du liquide de lavage.

Exemple: Lors du dosage de Ag^+ par précipitation avec Cl^- , l'espèce adsorbée dans la couche primaire est le chlorure. Le lavage par une solution acide transforme les contre-ions en ions H^+ , les ions Cl^- et H^+ sont seuls retenus simultanément dans la double couche, pour former l'acide volatil HCl débarrassé lors du séchage du précipité.

3. La re-précipitation

Cette méthode drastique et efficace consiste à redissoudre puis reprécipiter le solide filtré, vu que la solution contenant le précipité redissous a une concentration plus faible en contaminant que la solution de départ, et l'adsorption de la deuxième précipitation, souvent plus longue, est donc moins importante.

Exemple: Débarrassement de l'oxalate de calcium de l'oxalate de magnésium copécipité:

Dissolution du précipité de calcium après filtration dans l'acide sulfurique dilué, puis addition de l'oxalate d'ammonium, puis de l'ammoniaque jusqu'à ce qu'un second précipité d'oxalate de calcium se forme, pratiquement exempt de magnésium.

Remarque

Indépendamment de son mode de traitement, l'erreur introduite par la contamination existe toujours même après des lavages répétés: elle est de quelques ‰ (la co-précipitation du AgNO_3 sur le AgCl) à plusieurs pour-cent (la co-précipitation des hydroxydes de métaux lourds sur les oxydes hydratés de fer (III)); un seuil généralement inacceptable.

I.1.3.1.2. Formation de cristaux mixtes

Lors de ce phénomène particulièrement gênant, rencontré aussi bien pour les suspensions colloïdales que pour les précipités cristallins, un des ions du réseau cristallin d'un solide est remplacé par un ion d'une autre espèce.

Pour que cet échange se produise, il faut que:

- les deux ions aient la même charge
- leurs tailles ne diffèrent pas de plus de 5% environ
- les deux sels doivent appartenir à la même classe cristalline.

Exemple: le sulfate de baryum formé est fortement contaminé par du sulfate de plomb, malgré la présence d'ions acétate. Des ions plomb (sulfate de plomb) remplacent une partie des ions baryum dans les cristaux de sulfate de baryum, formé par l'addition de chlorure de baryum à une solution contenant des ions sulfate, plomb et acétates (ces dernières sont destinés à empêcher la précipitation de sulfate de plomb par masquage).

Ce problème difficile à éviter lorsque certaines combinaisons d'ions sont présentes dans l'échantillon, est rectifié par:

- élimination de l'ion interférant avant l'étape finale de précipitation.
- utilisation d'un autre réactif précipitant qui n'entraîne pas la formation de cristaux mixtes.

I.1.3.1.3. L'occlusion et le piégeage mécanique

Ces deux types de co-précipitation se limitent aux précipités cristallins:

Au cours de l'occlusion, un composé indésirable (des ions étrangers présents dans la couche des contre-ions) est piégé, ou occlus, dans les cavités interstitielles du cristal causées par une croissance cristalline trop rapide. La quantité de matière retenue est la plus élevée dans la partie du cristal qui s'est formée au début de la précipitation, car la sursaturation, et par conséquent la vitesse de croissance, y étaient maximales.

Le piégeage mécanique se produit lorsque des cristaux sont très proches l'un de l'autre pendant leur croissance, emprisonnant ainsi une partie de la solution dans des espaces interstitiels. Sachant que l'occlusion et le piégeage mécanique sont d'autant moins gênants que la vitesse de formation du précipité est faible, c'est-à-dire dans des conditions de faible sursaturation. Pour les en remédier, on fait recours au:

- mûrissement qui est souvent très efficace,
- à température élevée, la dissolution et la reprecipitation rapides libèrent les zones occluses et permettent aux impuretés de regagner le cœur de la solution.

I.1.3.1.4. Erreurs liées à la co-précipitation

Les impuretés co-précipitées peuvent être la cause d'erreurs d'analyse négatives ou positives:

1. Si le contaminant n'est pas un composé de l'ion à doser, il en résulte toujours des erreurs positives.

Exemple: erreur par excès du AgCl colloïdal qui adsorbe du AgNO₃ lors d'un dosage de chlorure.

2. Par contre, si le contaminant contient l'ion à doser, la co-précipitation peut induire des erreurs négatives ou positives.

Exemple: occlusions d'autres sels de baryum lors du dosage du baryum par précipitation sous forme de sulfate de baryum:

- si le contaminant piégé est du nitrate de baryum, l'erreur est positive: sa masse molaire est plus élevée.
- si le contaminant est du chlorure de baryum, l'erreur est négative: sa masse molaire est inférieure à celle du sulfate.

I.1.3.4. La précipitation homogène

Le réactif précipitant est généré progressivement et de manière homogène, dans la solution par le truchement d'une réaction chimique lente; il n'y a jamais d'excès local de réactif et il réagit immédiatement avec l'analyte. La sursaturation relative reste alors faible pendant toute la précipitation, et les précipités obtenus (colloïdaux ou cristallins) sont très supérieurs en qualité aux solides formés par addition directe.

Exemple: Les oxydes hydratés de fer (III) et d'aluminium formés par production homogène d'ions hydroxyde sont denses, facilement filtrables et d'une pureté beaucoup plus grande, contrairement aux masses volumineuses et gélatineuses fortement contaminées et difficiles à filtrer de l'addition directe de base.

Tableau 01. Quelques exemples de méthodes utilisant la précipitation homogène

Methods for Homogeneous Generation of Precipitating Agents			
Precipitating Agent	Reagent	Generation Reaction	Elements Precipitated
OH ⁻	Urea	$(\text{NH}_2)_2\text{CO} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{NH}_4^+ + 2\text{OH}^-$	Al, Ga, Th, Bi, Fe, Sn
PO ₄ ³⁻	Trimethyl phosphate	$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{PO} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_3\text{PO}_4$	Zr, Hf
C ₂ O ₄ ²⁻	Ethyl oxalate	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	Mg, Zn, Ca
SO ₄ ²⁻	Dimethyl sulfate	$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SO}_2 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CH}_3\text{OH} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}_3\text{O}^+$	Ba, Ca, Sr, Pb
CO ₃ ²⁻	Trichloroacetic acid	$\text{Cl}_3\text{CCOOH} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{CHCl}_3 + \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	La, Ba, Ra
H ₂ S	Thioacetamide*	$\text{CH}_3\text{CSNH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{CONH}_2 + \text{H}_2\text{S}$	Sb, Mo, Cu, Cd
DMG†	Biacetyl + hydroxylamine	$\text{CH}_3\text{COCOCH}_3 + 2\text{H}_2\text{NOH} \rightarrow \text{DMG} + 2\text{H}_2\text{O}$	Ni
HOQ‡	8-Acetoxyquinoline§	$\text{CH}_3\text{COOQ} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{HOQ}$	Al, U, Mg, Zn



Figure 07. Deux précipités de PbCrO_4 , obtenus par a) *précipitation homogène* et b) *précipitation directe*

I.1.3.5. Applications des méthodes gravimétriques

I.1.3.5.1. Utilisations

A l'exception des autres méthodes analytiques, seules les méthodes gravimétriques (et coulométriques) ne requièrent pas d'étalons ni d'étalonnage, car ses résultats sont directement calculés à partir des données expérimentales et des masses molaires. Ces méthodes gravimétriques qui couvrent le plus large éventail des procédures analytiques, sont développées pour:

1. des substances inorganiques: la plupart des anions et des cations, ainsi que pour des entités électriquement neutres comme l'eau, le dioxyde de soufre, le dioxyde de carbone et l'iode.
2. Un grand nombre de substances organiques: le lactose dans les produits laitiers, les salicylates dans les préparations pharmaceutiques, la phénolphthaléine dans les laxatifs, la nicotine dans les pesticides, le cholestérol dans les céréales et le benzaldéhyde dans les extraits d'amande.

I.1.3.5.2. Les classes des réactifs précipitants

- *Réactifs précipitants inorganiques*: Ils forment avec l'analyte des sels ou des oxydes hydratés très peu solubles.

Tableau 02. les précipitants inorganiques et les précipitants réducteurs

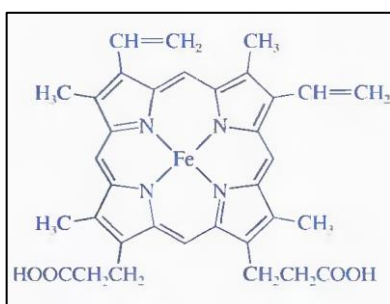
Some Inorganic Precipitating Agents		Some Reducing Agents Employed in Gravimetric Methods	
Precipitating Agent	Element Precipitated*	Reducing Agent	Analyte
$\text{NH}_3(aq)$	Be (BeO), Al (Al_2O_3), Sc (Sc_2O_3), Cr (Cr_2O_3) [†] , Fe (Fe_2O_3), Ga (Ga_2O_3), Zr (ZrO_2), In (In_2O_3), Sn (SnO_2), U (U_3O_8)	SO_2	Se, Au
H_2S	Cu (CuO) [†] , Zn (ZnO , or ZnSO_4), Ge (GeO_2), As (As_2O_3 , As_2O_5), Mo (MoO_3), Sn (SnO_2) [†] , Sb (Sb_2O_3), or Sb_2O_5	$\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{NOH}$	Te
$(\text{NH}_4)_2\text{S}$	Hg (HgS), Co (Co_3O_4)	H_2NOH	Se
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	Mg ($\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$), Al (AlPO_4), Mn ($\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$), Zn ($\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$), Zr ($\text{Zr}_2\text{P}_2\text{O}_7$), Cd ($\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$), Bi (BiPO_4)	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	Au
H_2SO_4	Li, Mn, Sr, Cd, Pb, Ba (all as sulfates)	H_2	Re, Ir
H_3PtCl_6	K (K_2PtCl_6 , or Pt), Rb (Rb_2PtCl_6), Cs (Cs_2PtCl_6)	HCOOH	Pt
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	Ca (CaO), Sr (SrO), Th (ThO_2)	NaNO_2	Au
$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$	Cd (CdMoO_4) [†] , Pb (PbMoO_4)	SnCl_2	Hg
HCl	Ag (AgCl), Hg (Hg_2Cl_2), Na (as NaCl from butyl alcohol)	Electrolytic reduction	Co, Ni, Cu, Zn
AgNO_3	Si (SiO_2)		Ag, In, Sn, Sb, Cd, Re, Bi
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	Cl (AgCl), Br (AgBr), I (AgI)		
NH_4SCN	Bi (Bi_2O_3)		
NaHCO_3	Cu [$\text{Cu}_2(\text{SCN})_2$]		
HNO_3	Ru, Os, Ir (precipitated as hydrous oxides; reduced with H_2 metallic state)		
H_5IO_6	Sn (SnO_2)		
NaCl , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	Hg [$\text{Hg}_3(\text{IO}_6)_2$]		
BaCl_2	F (PbClF)		
MgCl_2 , NH_4Cl	SO_4^{2-} (BaSO_4)		
	PO_4^{3-} ($\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$)		

- *Réactifs réducteurs*: Ces réactifs réduisent l'analyte indiqué sous sa forme élémentaire qui peut être pesée.

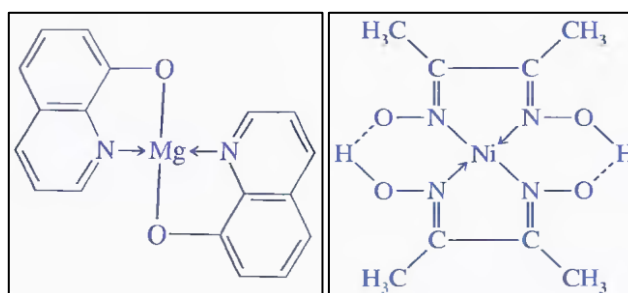
- *Réactifs précipitants organiques*: Ces composés organiques dosent les espèces inorganiques, où il faut noter que certains offrent plus de sélectivité que la plupart des réactifs inorganiques. Il existe deux types:

- Les composés de coordination ou **agents chélatants** qui forment des produits organo-métalliques cycliques, non ioniques, très peu solubles, appelés **chélates**. Ces chélates métalliques dans lesquels le métal est intégré à un ou plusieurs cycles à cinq ou six atomes, sont aussi non polaires (peu soluble dans l'eau, très solubles dans les liquides organiques), vivement colorés et faibles en densités.

Exemple:



L'hème, un chélate biologique



L'hydroxy-8-quinone (à gauche) et la diméthylglyoxime (à droite)

- Les autres forment des produits avec liaison ionique entre l'espèce inorganique et le réactif. Exemple: le tétraphénylborate de sodium
- *Réactifs pour l'analyse des groupements fonctionnels organiques*: Ces réactifs réagissent sélectivement avec certains groupements fonctionnels organiques et sont utilisés pour le dosage des composés qui les contiennent.

Tableau 03. méthodes gravimétriques pour les groupements fonctionnels organiques

Groupe fonctionnel	Base de la méthode	Réaction et produit pesé*
Carbonyle	Masse de précipité avec la dinitro-2,4-phénylhydrazine	$RCHO + H_2NNHC_6H_3(NO_2)_2 \rightarrow R-CH=N-NHC_6H_3(NO_2)_2(s) + H_2O$ (RCOR' réagit de la même manière)
Carbonyle aromatique	Masse de CO_2 formé à $230^\circ C$ dans la quinoléine ; CO_2 distillé, absorbé et pesé	$ArCHO \xrightarrow[CuCO_3]{230^\circ C} Ar + CO_2(g)$
Méthoxyle et éthoxyle	Masse de AgI formé après distillation et décomposition de CH_3I ou C_2H_5I	$\left. \begin{array}{l} ROCH_3 + HI \rightarrow ROH + CH_3I \\ ROCOOCH_3 + HI \rightarrow ROOH + CH_3I \\ ROC_2H_5 + HI \rightarrow ROH + C_2H_5I \end{array} \right\} CH_3I + Ag^+ + H_2O \rightarrow AgI(s) + CH_3OH$
Nitro aromatique	Diminution de masse de Sn	$RNO_2 + \frac{3}{2} Sn(s) + 6 H^+ \rightarrow RNH_2 + \frac{3}{2} Sn^{4+} + 2 H_2O$
Azo	Diminution de masse de Cu	$RN=NR' + 2 Cu(s) + 4 H^+ \rightarrow RNH_2 + R'NH_2 + 2 Cu^{2+}$
Phosphate	Masse de sel de Ba	$ROP(O)(OH)_2 + Ba^{2+} \rightarrow ROPO_3Ba(s) + 2 H^+$
Acide sulfamique	Masse de $BaSO_4$ après oxydation par HNO_2	$RNHSO_3H + HNO_2 + Ba^{2+} \rightarrow ROH + BaSO_4(s) + N_2 + 2 H^+$
Acide sulfinique	Masse de Fe_2O_3 après calcination du sulfinate de Fe(III)	$3 ROSOH + Fe^{3+} \rightarrow (ROS)_3Fe(s) + 3 H^+$ $(ROS)_3Fe \xrightarrow{O_2} CO_2 + H_2O + SO_2 + Fe_2O_3(s)$

*La substance pesée est soulignée.

I.2. Les méthodes par volatilisation

L'analyte ou ses produits de décomposition sont volatilisés à une température appropriée, recueilli et pesé, ou bien sa masse est déterminée indirectement à partir de la perte de masse de l'échantillon. Que l'analyse soit directe ou indirecte, la gravimétrie à volatilisation nécessite la connaissance des produits de la réaction de décomposition:

- les produits de combustion des composés organiques sont généralement connus: des gaz tels que le CO_2 , le H_2O et le N_2 ,
- pour les composés inorganiques, l'identité des produits de volatilisation peut dépendre de la température de la décomposition.

I.2.1. La méthode directe

Les plus courantes s'appliquent à l'eau et au dioxyde de carbone:

- L'eau est éliminée quantitativement de nombreux échantillons inorganiques par calcination, pour être recueillie sur un desséchant solide approprié dont on mesure l'augmentation de masse.
- dosage de l'hydrogénocarbonate de sodium dans des comprimés antiacides: l'échantillon pesé de comprimé finement broyé est décomposé par l'acide sulfurique pour donner du CO_2 , qui est éliminé par chauffage:



Cette réaction s'effectue dans un récipient connecté à un tube taré contenant un absorbant solide approprié; l'Ascarite II, et un agent desséchant pour éviter le départ de l'eau. La masse du dioxyde de carbone est déduite de l'augmentation de la masse de l'adsorbant:

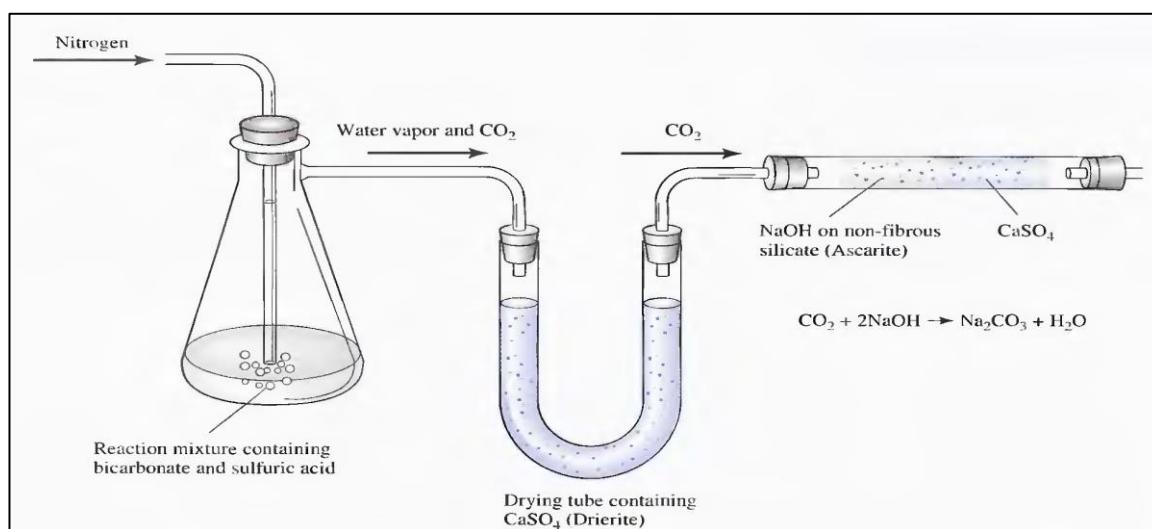
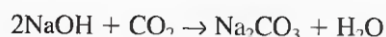


Figure 08. appareil de dosage de l'hydrogénocarbonate de sodium dans des comprimés antiacides

I.2.2. La méthode indirecte

La quantité d'eau est déterminée à partir de la perte de masse de l'échantillon pendant le chauffage. Cette technique est moins satisfaisante car l'eau n'est pas l'unique substance à s'être volatilisée.

I.2.3. Cas particulier: la thermogravimétrie

En thermogravimétrie, qui est une forme de gravimétrie à volatilisation, la masse de l'échantillon est surveillée en continu pendant que la température appliquée est augmentée lentement. Le changement de masse à chaque étape d'un thermogramme peut être utilisé pour identifier à la fois l'espèce volatilisée et le résidu solide.

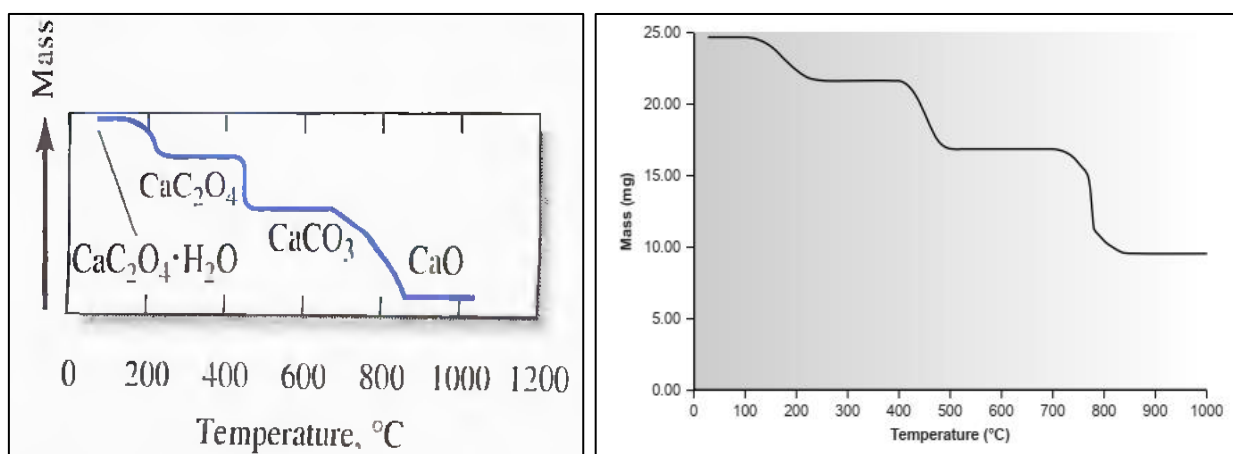


Figure 09. Thermogramme du $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ "d'oxalate de calcium monohydraté".

L'échantillon initial pesait 24,60 mg a été chauffé de la température ambiante à 1000 °C à une vitesse de 5 °C / min. on observe une perte de:

- 3,03 mg de 100 à 250 °C;
- 4,72 mg de 400 à 500 °C;
- 7,41 mg de 700 à 850 °C

Déterminer les identités des produits de volatilisation et du résidu solide à chaque étape de la décomposition thermique ?

Entre 100 et 250 °C:

$$\frac{3.03 \text{ mg}}{24.60 \text{ mg}} \times 100 = 12.32\% \quad \text{et} \quad 0.1232 \times 146.11 \text{ g/mol} = 18.00 \text{ g/mol}$$

3,03 mg correspond à une diminution de 12,32% de la masse de l'échantillon initial, soit une perte de 18.00 g/mol: c'est le H_2O . le résidu est le CaC_2O_4 .

Entre 400 à 500 °C: La perte est 19.19%, soit 28.04g/mol: le produit est le CO et le résidu est le CaCO_3

Entre 700 à 850 °C : La perte est 30.12%, soit 44.01g/mol: le produit est le CO_2 et le résidu final est le CaO .

Cette technique permet alors de développer une procédure analytique si les produits de décomposition thermique ont été déterminés: Le précipité de $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ doit être chauffé entre (250 et 400°C) pour être isolé sous forme de CaC_2O_4 , ou chauffer à 1000°C, pour l'isoler sous forme de CaO .

On peut aussi concevoir une autre variante de cette technique pour analyser $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, en piégeant les gaz volatilisés " H_2O , CO ou CO_2 " sélectivement.

I.2.4. Applications

- Dosage des sulfures et des sulfites ;
- Dosage du carbone et de l'hydrogène dans les composés organiques, par détermination de l'augmentation de masse des absorbants sélectifs préalablement pesés des (H_2O et CO_2) ;
- Détermination du taux de cendres dans les produits organiques et des solides solubles de l'eau.

II. La titrimétrie

Les méthodes titrimétriques sont des procédures quantitatives basées sur la mesure de la quantité d'un réactif de concentration connue qui est consommée par l'analyte. Elles sont largement utilisées en analyse de routine car elles sont rapides, commodées, exactes et facilement automatisées.

Dans *les titrages volumétriques*, on mesure le volume d'une solution de concentration connue qui est nécessaire pour que la réaction avec l'analyte soit pratiquement complète, alors qu'on mesure la masse de réactif plutôt que son volume pour *les titrages gravimétriques*.

II.1. Les titrages volumétriques

II.1.1. Considérations générales

II.1.1.1. Classification

Les méthodes titrimétriques sont classées en quatre groupes en fonction du type de réaction impliqué:

- Les titrages acide-base: dans lesquels un titrant acide ou basique réagit avec un analyte qui est une base ou un acide;
- Les titrages complexométriques: impliquant une réaction de complexation métal – ligand; (dosage du Ca^{2+} par l'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA) en présence d'ériochrome noir T)
- Les titrages rédox: impliquant des changements de nombre d'oxydation ou des transferts d'électrons entre les substances, dans lesquels le titrant est un agent oxydant ou réducteur (dosage du Fe^{2+} par le permanganate de potassium)
- Les titrages de précipitation, dans lesquels l'analyte et le réactif réagissent pour former un précipité (titrage argentimétrique: dosage par AgNO_3 jusqu'au virage de la couleur, ou l'apparition ou la disparition d'un trouble: dosage des chlorures en présence du chromate de sodium)

En dépit de la différence dans la chimie, tous les titrages partagent plusieurs caractéristiques communes, fournissant ainsi le centre de cette section.

II.1.1.2. Le titrage

Un titrage s'effectue en ajoutant lentement une solution étalon à une solution de l'analyte, à l'aide d'une burette ou de tout autre dispositif de mesure volumétrique, jusqu'à ce qu'on estime que la réaction entre les deux solutions est complète.

Le volume de réactif nécessaire pour effectuer le titrage est déterminé par la différence entre les valeurs du volume initial et du volume final. Le point d'équivalence d'un titrage est atteint lorsque la quantité de titrant ajoutée est chimiquement équivalente à la quantité d'analyte présente dans l'échantillon.

Exemple:

- 1- lors du titrage du chlorure de sodium par le nitrite d'argent, on atteint le point d'équivalence après avoir ajouté exactement une mole d'ions argent pour chaque mole d'ions chlorure présente dans l'échantillon.
- 2- Le point d'équivalence du titrage de l'acide sulfurique par l'hydroxyde de sodium est atteint après l'addition de deux moles de base par mole d'acide.

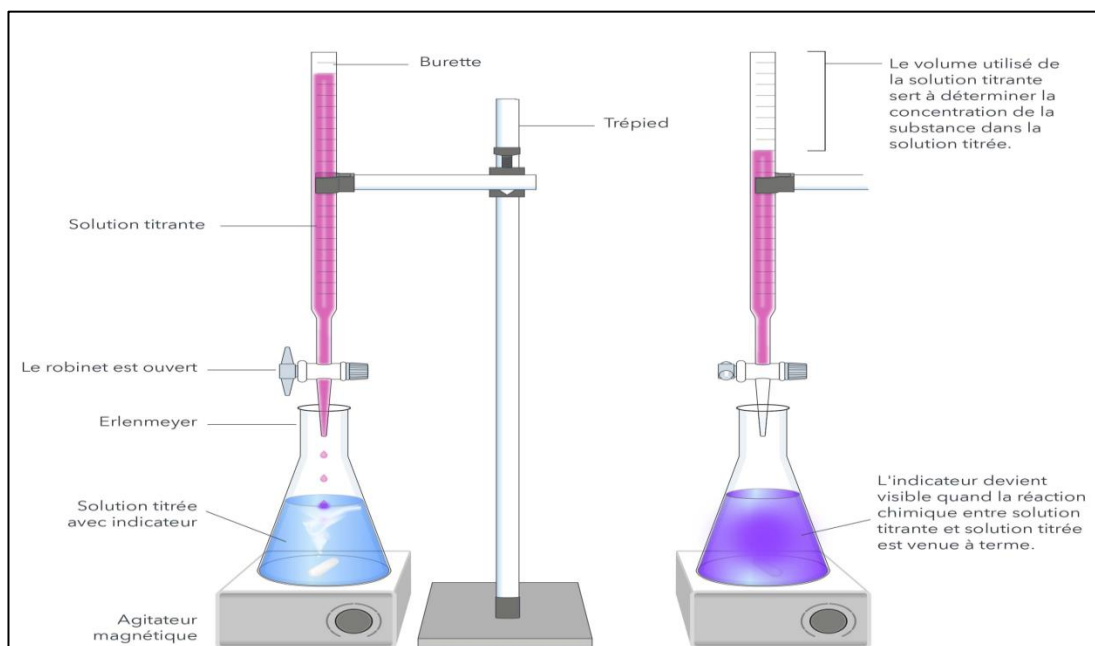


Figure 10. Le titrage

II.1.1.3. L'étalon

En titrimétrie, une solution étalon (un titrant étalon) est un réactif de concentration connue qui est utilisé pour mener à bien une analyse volumétrique.

a- Etalons primaires:

C'est un composé extrêmement pur, qui sert de matériau de référence dans les méthodes de titrage, sa qualité conditionne l'exactitude de ces méthodes. Il doit répondre aux critères suivants:

- Haute pureté (La teneur en impuretés < 0.01 ou 0.02 %)
- facile à obtenir et à sécher (les substances hydratées ne se sèchent qu'après décomposition partielle.)
- Stabilité dans l'air (ni hygroscopique, ni oxydable, ni affectée par le CO₂)
- Disponibilité à faible coût.
- Solubilité raisonnable dans les conditions de titrage.
- Masse molaire relativement élevée afin de minimiser l'erreur relative associée à la pesée de l'étalon.

Tableau 04. Les substances communément utilisées comme étalons primaires.

Réactions	Etalon
Réactions acido-basiques	carbonate de sodium Na ₂ CO ₃ , tétraborate de sodium Na ₂ B ₂ O ₇ , hydrogénocarbonate de potassium KH(C ₈ H ₄ O ₄), hydrogéné-iodate de potassium KH(IO ₃) ₂ .
Réactions de formation de complexes	métaux purs (Exemple: zinc, magnésium, cuivre et manganèse) et sels, selon la réaction utilisée.
Réactions de précipitation	argent, nitrate d'argent, chlorure de sodium, chlorure et bromure de potassium
Réactions d'oxydo-réduction	dichromate de potassium K ₂ Cr ₂ O ₇ , bromate de potassium KBrO ₃ , iodate de potassium KIO ₃ , hydrogéné-iodate de potassium KH(IO ₃) ₂ , oxalate de sodium Na ₂ C ₂ O ₄ , oxyde d'arsenic (III) As ₂ O ₃ , fer pur.

b- Etalons secondaires:

Peu de composés répondent aux critères des étalons primaires, ou même s'en approchent, ce qui limite leur nombre et incite l'utilisation d'un autre groupe d'étalons; les secondaires.

Un étalon secondaire, qui sert également de matériau de référence dans les méthodes d'analyse titrimétriques, est un composé dont la pureté -moindre que l'étalon primaire- a été déterminée par analyse chimique (comparaison avec un étalon primaire).

Exemple: Certains sels hydratés: le tétraborate de sodium, Na₂B₄O₇·10H₂O et le sulfate de cuivre CuSO₄·5H₂O.

II.1.1. 4. Les solutions étalons

A cause de leur rôle primordial dans la titrimétrie, les solutions étalons idéales -peu en nombre- doivent assurer les propriétés souhaitables ci-dessous :

1. être assez stable pour qu'il soit inutile de réévaluer constamment sa concentration
2. réagir rapidement avec l'analyte afin de minimiser les durées d'attente entre les additions successives de réactif.
3. réagir de manière quasi-complète avec l'analyte afin d'obtenir des points de fin de titrage corrects
4. réagir sélectivement avec l'analyte en obéissant à une équation équilibrée simple.

II.1.1.5. Préparation des solutions étalons

L'exactitude d'une méthode titrimétrique est directement dépendante de l'exactitude de la concentration de la solution étalon utilisée; déterminée par deux méthodes fondamentales :

a- La méthode directe:

Une quantité soigneusement pesée d'un étalon primaire est dissoute dans un solvant approprié (habituellement l'eau) et diluée dans une fiole jaugée jusqu'à atteindre un volume connu avec exactitude; la solution préparée est alors une solution étalon primaire. La solution de molarité donnée est préparée simplement en pesant une mole (ou une fraction ou un multiple d'une mole).

En pratique, il est plus aisé de préparer une solution un peu plus concentrée, puis de la diluer avec de l'eau distillée jusqu'à obtenir la molarité voulue.

b- La méthode par étalonnage:

Quand le réactif n'est pas disponible sous une forme pure, on prépare d'abord une solution correspondant approximativement à la molarité recherchée, que l'on étalonne ensuite par titrage avec une solution de substance pure de concentration connue, généralement dans des conditions expérimentales similaires au titrage pour laquelle elle doit être utilisée.

Par conséquent, la solution étalon secondaire est une solution dont la concentration en soluté n'est pas connue à partir de la masse du composé dissous, mais à partir d'un titrage avec:

- (1: une masse connue d'un étalon primaire,
- (2: une masse connue d'un étalon secondaire,
- (3: ou un volume connu d'une autre solution étalon.

Tableau 05. Quelques exemples de solutions étalons primaires et secondaires

Solutions préparées par pesée directe	Solutions préparées par étalonnage
carbonate de sodium, hydrogénophthalate potassium, tétraborate de sodium. hydrogène-iodate de potassium, oxalate de sodium, nitrate d'argent, chlorure de sodium, chlorure de potassium, iode, bromate de potassium iodate de potassium, dichromate de potassium, nitrate de plomb et oxyde d'arsenic (III).	La plupart des hydroxydes alcalins, certains acides inorganiques et diverses substances déliquescentes: La plupart des acides, l'hydroxyde de sodium, de potassium et de baryum, permanganate de potassium, thiocyanates d'ammonium ou de potassium, et de thiosulfate de sodium.

II.1.1.6. Points d'équivalence et points de fin de titrage

Le point d'équivalence d'un titrage: est le point théorique où la quantité de réactif étalon ajoutée est stoechiométriquement égale à la quantité d'analyte. Impossible de le déterminer expérimentalement, sa position est décelée en observant le point du titrage où se produit une modification physique qui est associée à la condition d'équivalence chimique; appelée le point de fin de titrage.

Le point de fin de titrage est détecté par:

- ajout d'un indicateur à la solution d'analyte, qui subit un changement d'aspect observable le plus près possible du point d'équivalence (changement de couleur, apparition ou disparition d'une coloration, ou encore apparition ou disparition d'un trouble).
- emploi des appareils de mesure sensibles à certaines propriétés de la solution qui changent d'une manière caractéristique au cours du titrage (les voltmètres, les ampèremètres, les ohmmètres, les colorimètres, les enregistreurs de température et les réfractomètres).

II.1.1.7. L'erreur de titrage

La différence de volume ou de masse entre le point d'équivalence et le point de fin de titrage existent toujours, elle est appelée *l'erreur de titrage*.

$$E_t = V_{eq} - V_{fin}$$

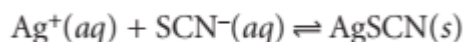
V_{eq} : est le volume théorique de réactif nécessaire pour atteindre le point d'équivalence;

V_{fin} : est le volume réel utilisé pour déceler le point de fin de titrage.

II.1.1.8. Types de titrages

II.1.1.8.1. Titrage direct

Un exemple de titrage direct est l'analyse du Ag⁺ par thiocyanate, SCN⁻:



Cette réaction se produit rapidement, sa stoechiométrie est connue, et le titrant SCN⁻ est facilement préparé avec KSCN. L'ajout d'une petite quantité de Fe³⁺ à la solution forme le complexe Fe(SCN)²⁺ de couleur rouge indique le point final.

II.1.1.8.2. Titrage indirecte

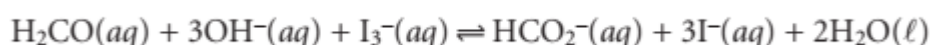
Si la réaction de titrage est trop lente, si l'indicateur approprié n'est pas disponible ou si la réaction de titrage directe n'est pas utile, une analyse indirecte peut alors être possible:

II.1.1.8.2.1. Le titrage en retour

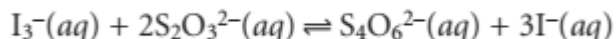
Le titrage en retour est un processus qui stipule à ajouter un excès de titrant standard et de déterminer ensuite la quantité excédentaire par titrage avec un second titrant standard. Il est souvent nécessaire lorsque la vitesse de réaction entre l'analyte et le réactif est lente ou lorsque la solution standard manque de stabilité.

Exemple: Déterminer la concentration de formaldéhyde, H₂CO, dans une solution aqueuse:

L'oxydation de H₂CO par I₃⁻, est une réaction utile, sauf qu'elle est trop lente pour un titrage direct:



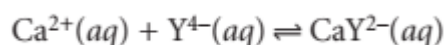
La solution est d'ajouter une quantité connue de I_3^- , telle qu'elle soit en excès, pour permettre à la réaction de se terminer. Les I_3^- restants peuvent ensuite être titrés avec du thiosulfate, $S_2O_3^{2-}$.



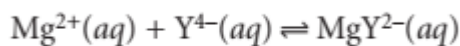
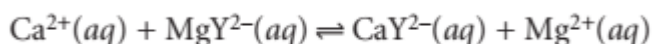
II.1.1.8.2.2. Titration par déplacement

C'est un titrage dans lequel l'analyte déplace une espèce, généralement d'un complexe, et la quantité d'espèces déplacées est déterminée par un autre titrage.

Exemple: Malgré que l'analyse directe du calcium avec le ligand acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA) (représenté par Y^{4-}) est utile, il n'y a pas d'indicateur approprié pour ce titrage:



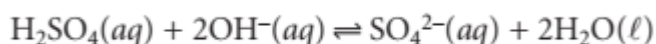
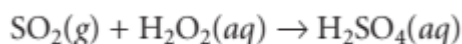
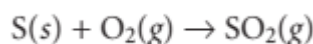
On résout le problème en titrant le Ca^{2+} avec un excès du complexe Mg^{2+} -EDTA, ce qui libère une quantité équivalente de Mg^{2+} , qu'on titre ultérieurement par EDTA avec un point final approprié:



La quantité de Mg^{2+} titrée fournit une mesure indirecte de la quantité de Ca^{2+} dans l'échantillon d'origine. Puisque l'analyte déplace une espèce qui est ensuite titrée, nous appelons cela une titration par déplacement.

II.1.1.8.2.3. Lorsque la réaction appropriée à l'analyte est inexistante, il peut être possible de générer une espèce facilement titrée.

Exemple: la teneur en soufre du charbon peut être déterminée en utilisant une réaction de combustion pour convertir le soufre en dioxyde de soufre SO_2 , puis en passant ce dernier dans une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène H_2O_2 , pour produire de l'acide sulfurique, titrable avec NaOH,



II.1.1.9. les concentrations des solutions

La concentration des solutés est exprimée de plusieurs manières:

La concentration molaire

La concentration molaire ou molarité (C_x) d'une solution de l'espèce chimique X est la quantité (en mol) de cette espèce contenue dans un litre de cette solution et non dans un litre de solvant (ou le nombre de millimoles par millilitre de solution). L'unité de concentration molaire dont les dimensions s'expriment en mol/l peut être symbolisée par M:

$$C_x = \frac{\text{nombre de moles de soluté}}{\text{nombre de litres de solution}} = \frac{\text{nombre de millimoles de soluté}}{\text{nombre de millilitres de solution}}$$

La molarité analytique

La molarité analytique d'une solution est le nombre total de moles d'un soluté par litre (ou le nombre total de millimoles par millilitre), indépendamment de son état chimique. En fait, c'est la grandeur à utiliser lorsqu'on veut préparer une solution de titre donné.

Exemple: une solution d'acide sulfurique dont la concentration analytique est de 1,0 M peut être préparée en dissolvant 1.0 mol (ou 98g) de H_2SO_4 pur dans de l'eau et en diluant dans un volume exact de 1.0 litre.

La molarité d'équilibre ou la molarité d'espèce

Exprime la concentration molaire d'une espèce particulière dans la solution à l'équilibre. Pour la déterminer, on doit savoir le comportement du soluté lorsqu'il est dissous dans le solvant.

Exemple: Dans une solution où la concentration analytique en acide sulfurique est 1,0 M, la molarité de l'espèce H_2SO_4 est égale à 0,0 M parce qu'il est entièrement dissocié en un mélange d'ions H_3O^+ , HSO_4^- et SO_4^{2-} . Pratiquement, les molarités d'équilibre souvent représentées en mettant la formule chimique de respect entre crochets, sont respectivement :

$$\begin{array}{ll} [H_2SO_4] = 0.00 \text{ M (aucune molécule n'existe sous cette forme)} & [H_3O^+] = 1.01 \text{ M} \\ [HSO_4^-] = 0.99 \text{ M} & [SO_4^{2-}] = 0.01 \text{ M} \end{array}$$

Exercice:

Calculer la concentration analytique et les concentrations molaires d'équilibre des espèces dissoutes dans une solution aqueuse qui contient 285 mg d'acide trichloroacétique Cl_3CCOOH (163.4 g/mol) dans 10.0 ml (dans ces conditions, l'acide est ionisé à 73% dans l'eau).

Solution:



La concentration molaire analytique: $C = \frac{285 \cdot 10^{-3} / 163.4}{10 \cdot 10^{-3}} = 0.174 \text{ M}$

Dans cette solution, 73% de HA sont dissociés en H^+ et A^- , et 27% reste sous forme de HA, La molarité d'espèces est alors:

$$[Cl_3CCOOH] = 0.174 \times 0.27 = 0.047 \text{ mol/l}$$

$$[H_3O^+] = [Cl_3CCOO^-] = 0.174 - 0.047 \text{ ou } 0.174 \times 0.73 = 0.127 \text{ mol/l}$$

La concentration en pourcentage

L'expression des concentrations en pour-cent (parties pour cent), largement utilisée, peut être une source d'ambiguïté, car la composition en pour-cent d'une solution peut s'exprimer de plusieurs manières:

- Le pourcentage massique ou fraction massique (m/m) = $\frac{\text{masse de soluté}}{\text{masse de solution}} \times 100\%$ "sans unité" (indépendante de la température)
- Le pourcentage volumique ou fraction volumique (v/v) = $\frac{\text{volume de soluté}}{\text{volume de solution}} \times 100\%$ "sans unité"
- Le pourcentage en masse par volume (m/v) = $\frac{\text{masse de soluté (g)}}{\text{volume de solution (ml)}} \times 100\%$

1. La fraction massique est souvent employée pour exprimer la concentration de réactifs commerciaux aqueux: Exemple: l'acide chlorhydrique est vendu en solution à 37%: le réactif contient 37 g de HCl / 100 g de solution.

2. La fraction volumique est utilisée couramment pour spécifier la concentration d'une solution préparée en diluant un liquide pur avec un autre liquide. Exemple: une solution aqueuse de méthanol à 5% signifie habituellement qu'elle a été préparée en diluant 5 ml de méthanol pur dans ce qu'il faut d'eau pour obtenir 100 ml.

3. Le pourcentage en masse par volume est souvent employé pour chiffrer la composition de solutions aqueuses diluées de réactifs solides. Exemple: le nitrate d'argent aqueux à 5% : une solution préparée en dissolvant 5 g de AgNO₃ dans l'eau requise pour obtenir finalement 100 ml de solution.

Remarque

1. Le dénominateur de chacune de ces expressions se rapporte à la solution et non au solvant.
2. Pour éviter toute ambiguïté, spécifiez toujours explicitement le type de pourcentage utilisé. En l'absence de cette information, l'erreur potentielle résultant d'un mauvais choix est considérable: une solution commerciale de NaOH à 50% (m/m) contient 763 g du réactif par litre, ce qui correspond à 76,3% (m/v).

Les parties par million (ppm) et les parties par milliard (ppb)

Ces expressions sont utilisées pour des solutions très diluées:

$$C_{\text{ppm}} = \frac{\text{masse de soluté}}{\text{masse de solution}} \times 10^6 \text{ ppm}$$

Les unités de masse du numérateur et du dénominateur doivent évidemment être les mêmes.

Pour des solutions encore plus diluées, on remplace le **10⁶ ppm** par **10⁹ ppb** pour donner les résultats en parties par milliard (ppb = parts per billion).

$$C_{\text{ppm}} = \frac{\text{masse de soluté (g)}}{\text{masse de solution (g)}} \times 10^9 \text{ ppb}$$

En pratique, lorsqu'on calcule des concentrations en ppm, on peut se souvenir que 1 ppm = 1 mg/l pour des solutions aqueuses diluées:

$$C_{\text{ppm}} = \frac{\text{masse de soluté (mg)}}{\text{volume de solution (l)}} \text{ ppm}$$

On rencontre aussi le terme 'partie pour mille' ou "pour mille" (‰).

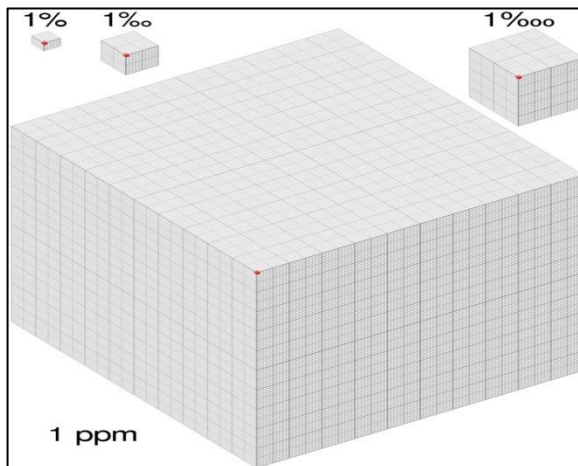


Figure 11. Visualisation de 1%, 1‰, 1‰‰ et 1 ppm comme étant le point rouge sur le grand cube

Les rapports de volumes solution-diluant

Ils expriment la composition d'une solution diluée par «le volume d'une solution plus concentrée et le volume de solvant utilisé pour la dilution». On sépare le volume de la première solution du second volume par deux points:

Exemple: Une solution de HCl 1:4 contient quatre volumes d'eau pour un volume de solution concentrée d'acide chlorhydrique.

Remarque

On utilise parfois aussi 1:4 lors de la dilution d'un volume par trois volumes → possibilité de confusion.

II.1.1.10. Relation algébriques utiles

Ces équations simples sont la base des calculs volumétriques. Pour l'espèce chimique A, on peut écrire:

$$\text{Quantité de A (mol)} = \frac{\text{masse de A (g)}}{\text{masse molaire de A (g/mol)}}$$

$$\text{Quantité de A (mol)} = V \text{ (l)} \times C_A \text{ (mol A/l)}$$

Où: V est le volume de la solution.

Remarque

On peut remplacer le g, mole et l par une combinaison analogue de mg, mmol et ml.

II.1.1.11. Courbe de titrage

Un graphique montrant l'évolution d'un titrage en fonction du volume de titrant ajouté. Il trace le volume de réactif sur l'axe horizontal et certaines fonctions de la concentration de l'analyte ou du réactif sur l'axe vertical. On rencontre deux types généraux de courbes de titrage (et donc de points finaux) dans les méthodes de titration:

a) La courbe sigmoïdale:

La fonction p de l'analyte (ou parfois du réactif) est tracée en fonction du volume de réactif. Les observations importantes sont limitées à une petite région (typiquement ± 0.1 à ± 0.5 ml) entourant le point d'équivalence. Il offre les avantages de vitesse et de commodité.

b) La courbe à segments linéaires:

Les mesures sont effectuées des deux côtés du point d'équivalence, mais de manière très éloignée. Les mesures proches de l'équivalence sont évitées. Dans ce type de courbe, l'axe vertical représente une lecture courante directement proportionnelle à la concentration de l'analyte ou du réactif.

Ce type est avantageux pour les réactions qui ne sont complétées qu'en présence d'un excès considérable de réactif ou d'analyte.

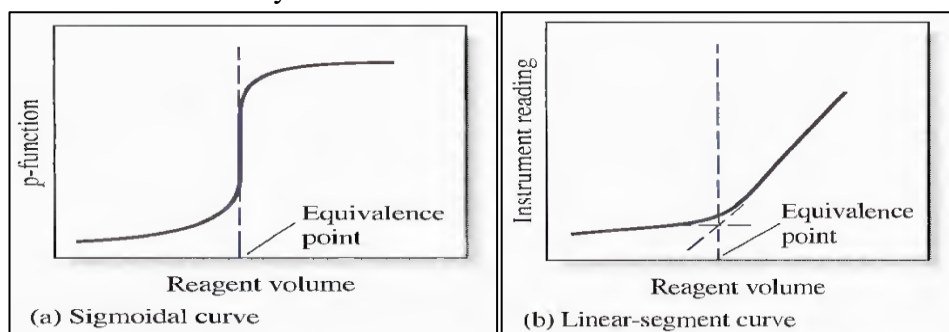


Figure 12. les deux types des courbes de titrage.

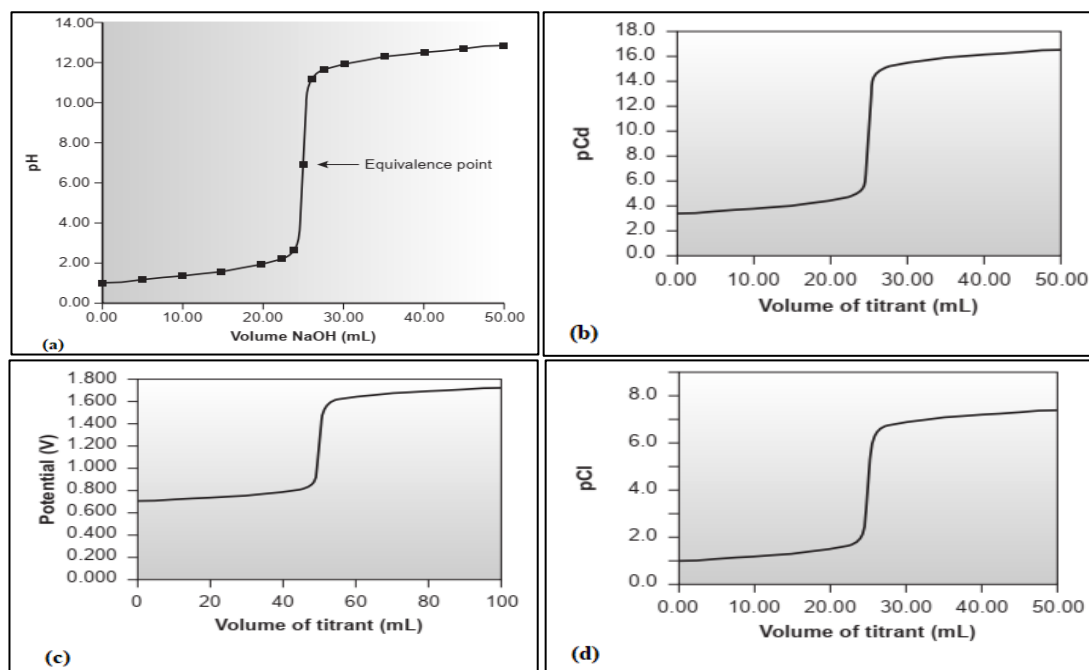


Figure 13. Exemples de courbes de titrage pour (a) un titrage acido-basique, (b) un titrage par complexation, (c) un titrage rédox et (d) un titrage par précipitation.

Exemple 1

Il a fallu ajouter 29.71 ml de Ba(OH)₂ (0,01963 M) à exactement 50,00 ml d'une solution de HCl pour atteindre le point de fin de titrage détecté par le virage du vert de bromocrésol. Calculez la molarité du HCl.

Solution 1



$$\text{Le rapport stoechiométrique} = \frac{2 \text{ mmoles HCl}}{1 \text{ mmole Ba(OH)}_2}$$

$$n_{\text{Ba(OH)}_2} = 29.71 \times 0.01963$$

$$n_{\text{HCl}} = \frac{(29.71 \times 0.01963) \times 2}{1}$$

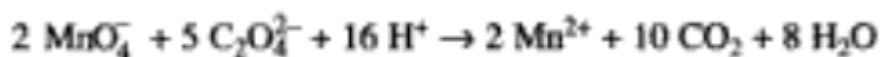
$$C_{\text{HCl}} = \frac{(29.71 \times 0.01963) \times 2}{50} = 0.0233 \text{ mmol/ml}$$

Exemple 2

Le titrage de 0.2121 g d'oxalate de sodium Na₂C₂O₄ pur (134,00 g/mol) a nécessité 43.31 ml de KMnO₄. Quelle est la molarité de la solution de KMnO₄?

Solution 2

La réaction chimique s'écrit



$$\text{Le rapport stoechiométrique} = \frac{2 \text{ mmoles KMnO}_4}{5 \text{ mmole Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}$$

$$n_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 0.2121(\text{g}) / 0.134(\text{g/mmol})$$

$$n_{\text{KMnO}_4} = \frac{0.2121 \times 2}{0.134 \times 5} \text{ mmol}$$

$$C_{\text{KMnO}_4} = \frac{\frac{0.2121 \times 2}{0.134 \times 5} \text{ mmol}}{43.31 \text{ ml}} = 0.0146 \text{ mmol/ml (M)}$$

II.2. Les titrages gravimétriques

Les titrages gravimétriques diffèrent de leurs analogues volumétriques en ce que l'on mesure la masse de titrant plutôt que son volume. Ainsi, lors d'un titrage gravimétrique, une balance et un distributeur de solution remplacent une burette et ses graduations.

II.2.1. Calculs associés aux titrages gravimétriques

Dans le cas des titrages gravimétriques, l'expression de la concentration la plus commode est la molarité massique; c'est-à-dire le nombre de moles d'un réactif par kilogramme de solution ou le nombre de millimoles par gramme de solution dont l'unité est symbolisée par M_m .

Exemple: le NaCl aqueux 0,1 M_m , contient 0,1 mol du sel dans 1 kg de solution ou 0,1 mmol dans 1 g de solution.

La molarité massique d'une solution d'un soluté A se calcule à l'aide de l'équation:

$$C_m (A) = \frac{\text{nombre de moles de A}}{\text{masse de solution en Kg}} = \frac{\text{nombre de millimoles de A}}{\text{masse de solution en g}}$$

Les calculs qu'impliquent les titrages gravimétriques peuvent être traités par les mêmes méthodes des titrages volumétriques, en remplaçant les molarités par les molarités massiques et les millilitres et litres par des grammes et kilogrammes.

II.2.2. Titrage

Lors d'un titrage gravimétrique, un petit flacon en polyéthylène équipé d'un embout effilé est utilisé comme distributeur de solution. La pesée avec une balance du distributeur de solution contenant la solution titrante avant le début du titrage et au point d'équivalence donne la masse de solution titrante utilisée. Le résultat est présenté sur une courbe de titrage présentant la variation d'une variable liée à la concentration en ordonnée en fonction de la masse de la solution titrante en abscisse.

II.2.3. Les avantages des titrages gravimétriques

En plus d'une vitesse et d'une commodité plus grandes, les titrages gravimétriques offrent les avantages suivants :

1. Pas de nécessité d'étalonnage ou de nettoyage méticuleux de verrerie, ce qui évite la perte du temps.
2. Pas de correction de température à effectuer, car la molarité massique en est indépendante, contrairement à la molarité volumique: un avantage important dans les titrages en milieux non aqueux, compte tenu des coefficients de dilatation élevés de la plupart des liquides organiques (environ dix fois ceux de l'eau).
3. Les mesures de masse sont beaucoup plus précises et exactes que les mesures de volumes; ce qui assure plus de sensibilité, qui permet de réduire la taille des échantillons et conduit à une consommation notablement plus faible des réactifs étalons: 50 ou 100 g

d'une solution aqueuse peuvent être facilement mesurés à ± 1 mg, ce qui correspond à ± 0.001 ml.

4. Ces titrages gravimétriques sont facilement automatisés par rapport aux titrages volumétriques.

Chapitre II : Les techniques électrochimiques

Nombreuses sont les méthodes analytiques qui mettent en jeu des réactions d'oxydo-réduction. Ces méthodes comprennent notamment la potentiométrie, la coulométrie et la voltampérométrie.

II.1. Les notions fondamentales

II.1.1. Les cellules électrochimiques

A) Description

La cellule électrochimique proprement dite s'organise autour de deux électrodes immergées dans des solutions conductrices; des électrolytes, différents dans la plupart des cas et efficacement séparés pour éviter toute réaction directe, mais non isolés électriquement, puisque intercalés par une jonction électrolytique qui fait office de liaison.

La conduction d'électricité d'un compartiment à l'autre est assurée par le déplacement des charges électriques, que constituent les cations et les anions présents dans la jonction.

B) Fonctionnement

Le fonctionnement de toute cellule s'exprime en potentiels et courants, possédant tous deux un signe (+ ou -).

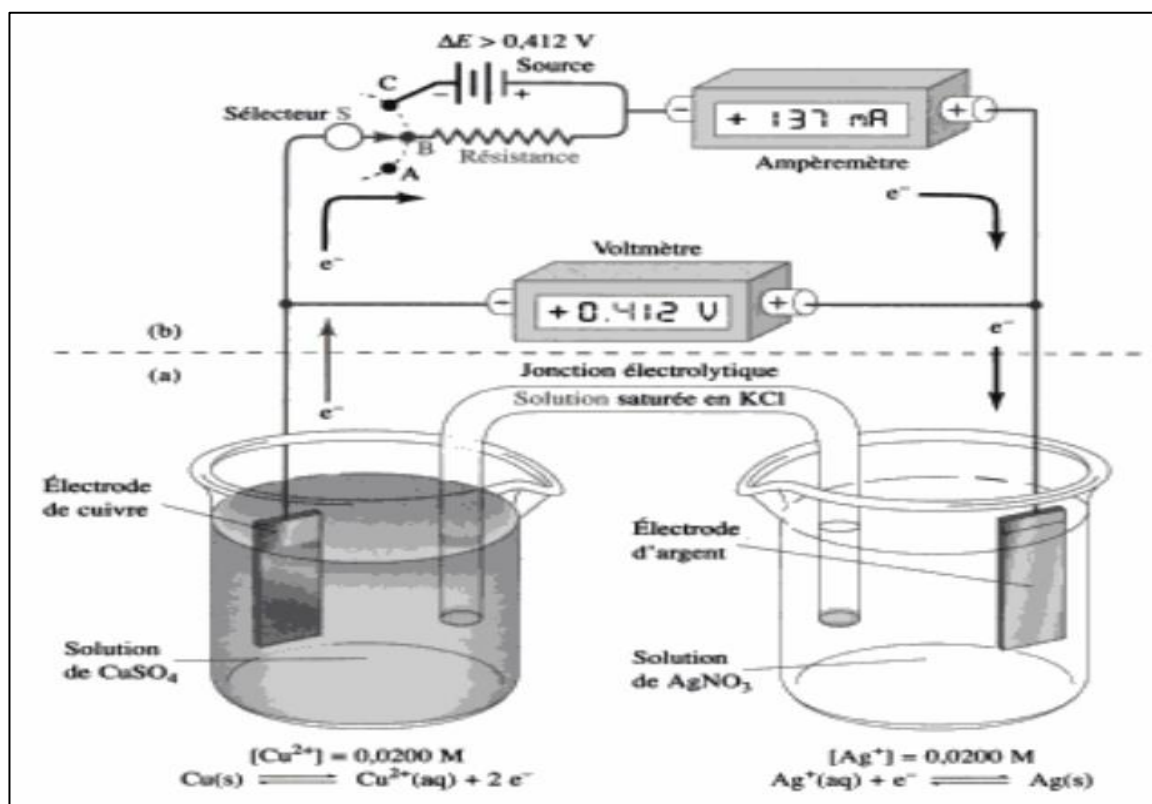


Figure 14. Une cellule électrochimique couplée à un circuit intérieur permettant les 3 modes de fonctionnement. Position du sélecteur S-A Courant nul. S-B : pile, S-C : électrolyse. Illustration du mode "pile".

Il existe trois modes de fonctionnement:

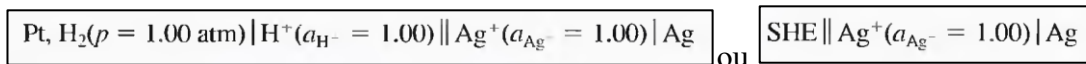
- **S-A:** Si les électrodes ne sont pas connectées, il ne circule aucun courant et on parle de **circuit ouvert**.
- **S-B: Mode galvanique ou voltaïque (pile):** La cellule électrochimique débite spontanément du courant aux dépens de ses propres réactifs, et fonctionne comme pile, vu qu'elle est shuntée par un circuit extérieur (résistance ohmique. moteur électrique, ampoule d'éclairage....) qui consomme l'énergie électrique en la transformant (chaleur, énergie mécanique. lumière. ...).
Les électrons produits à l'anode de cuivre circulent de gauche à droite pour arriver à la cathode d'argent pour réduire les Ag^+ en solution.
- **S-C: Régime d'électrolyse:** Le fonctionnement de la cellule est dès lors inversé par rapport au cas précédent: On insère dans le circuit extérieur une source de tension suffisamment élevée (batterie, dynamo. ...) pour qu'elle impose à la cellule d'accepter l'énergie électrique qui lui est fournie, et elle accroît par conséquent ses réserves en réactif (processus d'accumulation).
Le flux d'électrons, la cathode (lieu de réduction) et l'anode (lieu l'oxydation) du régime galvanique sont alors inversé.

« Les cellules galvaniques produisent de l'énergie, les cellules d'électrolyse en consomment »

II.1.2. Définition du potentiel d'électrode (ou d'oxydo-réduction) et du potentiel standard d'électrode

A) Le potentiel d'électrode (potentiel d'oxydo-réduction) ou "potentiel d'électrode relatif"

Est égal à la différence de potentiel lue sur un voltmètre dont la borne négative est connectée à l'électrode standard à hydrogène (l'ESH: électrode de référence universelle typique) et la borne positive à l'électrode considérée.

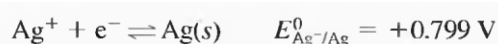


Ce potentiel est la tension présentée par une cellule complète comprenant une électrode de référence rigoureusement définie.

$$\boxed{E_{\text{cell}} = E_{\text{right}} - E_{\text{left}} = E_{\text{Ag}} - E_{\text{SHE}} = E_{\text{Ag}} - 0.000 = E_{\text{Ag}}}$$

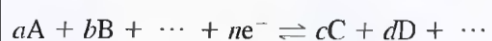
B) Le potentiel standard d'électrode E°

Il concerne la demi-réaction et est défini comme celui qui s'établit lorsque les activités de tous les réactifs et produits sont unitaires, Exemple:



II.1.3. Effet de la concentration sur le potentiel: l'équation de Nernst

Pour la réaction globale:



Le potentiel d'électrode sera égale à:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[C]^c [D]^d \dots}{[A]^a [B]^b \dots}$$

E^0 = potentiel standard d'électrode, ou potentiel redox standard : est une constante caractéristique de la réaction

R = la constante des gaz: $8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

T = la température absolue en kelvins

n = le nombre de moles d'électrons qui apparaissent dans la demi-réaction d'électrode

F = la constante de Faraday: $96\,485 \text{ C (coulombs)}$

ln = logarithme naturel: $2,303 \times \log_{10}$

En remplaçant les constantes par leurs valeurs numériques et en passant aux logarithmes décimaux, on obtient pour la température de 25°C :

$$E = E^0 - \frac{0.0592}{n} \log \frac{[C]^c [D]^d \dots}{[A]^a [B]^b \dots}$$

Les crochets symbolisent les concentrations molaires:

- Si A est un soluté, [A] est sa concentration en moles par litre.
- Si A est un gaz, [A] est remplacé dans l'équation par P_A ; sa pression partielle en atmosphères.
- Si A est un liquide pur, un solide pur ou le solvant, on n'inclut aucun terme en A dans l'équation parce que la concentration est constante.

II.2. La potentiométrie

Ce chapitre décrit comment la mesure d'un potentiel d'électrode permet d'évaluer la concentration des analytes impliqués. Ces méthodes basées sur des mesures de potentiel sont appelées méthodes potentiométriques ou potenitométrie.

II.2.1. La cellule de mesure

Le principe de potentiométrie repose sur la mesure de différence de potentiel entre deux électrodes d'une pile, plongées dans une solution de l'échantillon dans des conditions statiques (courant nul ou seulement un courant négligeable), de façon que cette différence de potentiel soit en relation avec la concentration de l'analyte.

Chaque électrode constitue une demi-pile:

1. L'électrode de référence: Est une demi-cellule, dont le potentiel est connu et reste constant indépendamment de la composition de la solution d'analyte. Par convention, on la considère raccordée à la borne négative du voltmètre.

2. La jonction électrolytique: Elle interdit le mélange des constituants de la solution d'analyte avec ceux de l'électrode de référence.

3. L'électrode indicatrice: Est une demi-cellule dont le potentiel varie de manière connue en fonction de l'activité de l'analyte.

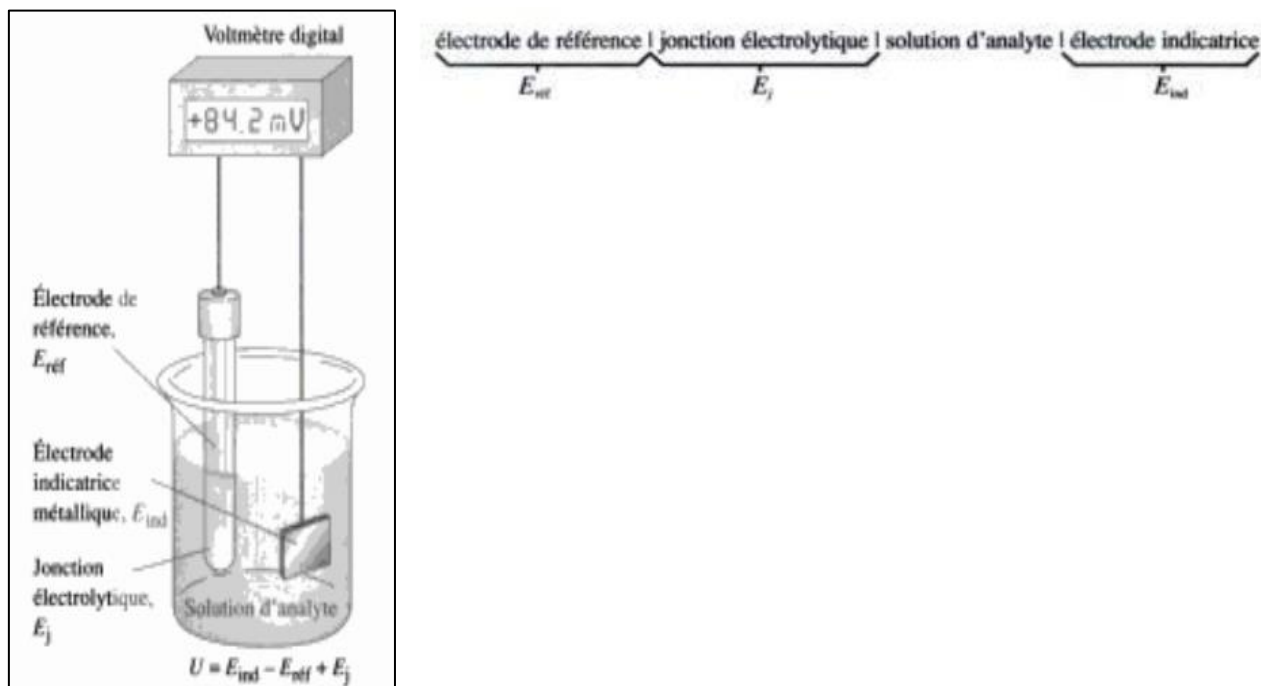


Figure 15. Schéma d'une cellule utilisée pour effectuer un dosage potentiométrique.

La tension de la cellule est égale à :

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{ind}} - E_{\text{ref}} + E_j$$

E_{ind} : contient les informations relatives à la concentration de l'analyte.

Remarque

- Ici, la composition de la solution reste inchangée suite à l'absence du courant: pour cette raison, la potentiométrie est une méthode quantitative utile.
- On n'accède expérimentalement qu'à des potentiels de cellules, puisqu'il est impossible de mesurer la valeur absolue du potentiel d'une demi-cellule isolée.

II.2.1.1. Les électrodes de références

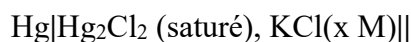
Elle est idéale si elle possède un potentiel constant, connu et indépendant de la solution d'analyte, tout en procurant un emploi et un entretien commodes. Les plus utilisées sont :

- l'électrode standard à l'hydrogène ESH:

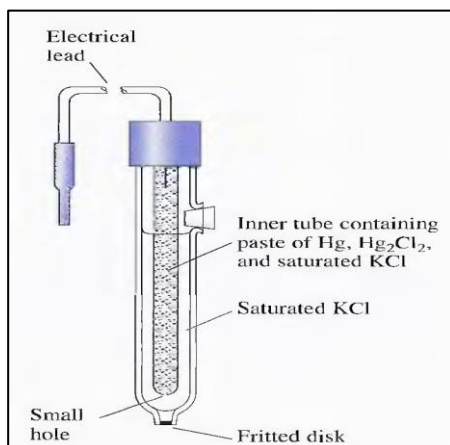
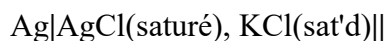


Son potentiel est égal à 0,00 V pour toutes les températures. En dépit de son importance en tant qu'électrode de référence fondamentale par rapport à laquelle tous les autres potentiels sont mesurés, le SHE est rarement utilisé car il est difficile à préparer et difficile à utiliser.

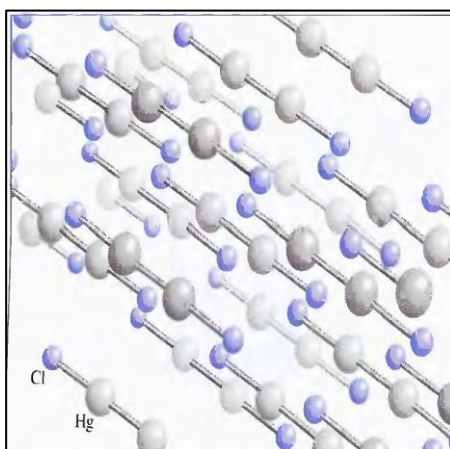
- l'électrode au calomel:



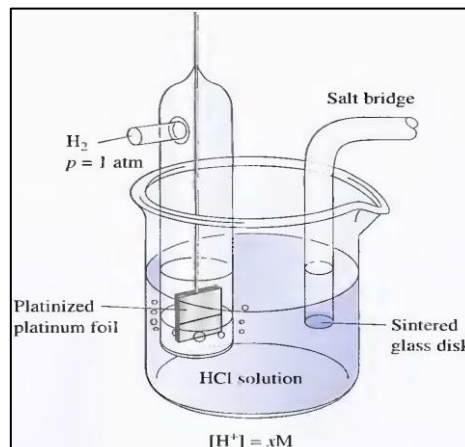
- l'électrode Argent/Chlorure d'Argent:



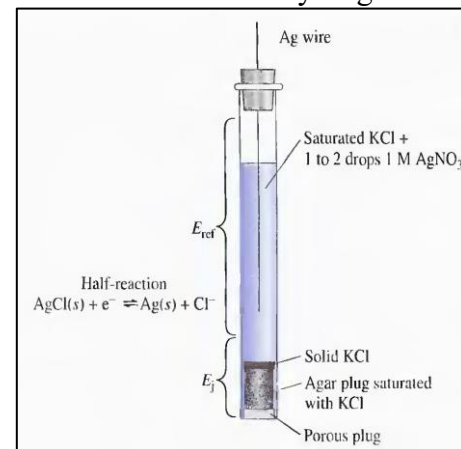
Electrode au calomel saturée



Structure cristalline du Hg_2Cl_2 (calomel)



Electrode standard à l'hydrogène ESH



Electrode Argent/Chlorure d'Argent.

Figure 16. les électrodes de références

II.2.1.2. La jonction électrolytique

Le contact électrique de l'électrode de référence avec la solution étudiée s'effectue par l'intermédiaire d'une fine pastille poreuse en verre fritté. Les ions ayant tendance à migrer à travers elle, il en résulte un faible potentiel de jonction E_J que l'on diminue en choisissant comme pont salin une solution saturée de KCl.

Exemple: Un potentiel de jonction liquide se développe au niveau de l'interface d'une plaque poreuse inerte de verre fritté, qui sépare deux solutions d'acide chlorhydrique respectivement 1 M et 0,01 M, sans permettre leur mélange.

1. Les ions H^+ et Cl^- diffusent à travers cette interface, de la solution la plus concentrée vers la plus diluée, mais les H^+ sont beaucoup plus mobiles que les Cl^- et diffusent par conséquent plus rapidement, ce qui charge positivement la zone la plus diluée et négativement la zone d'excès d'ions Cl^- moins mobiles.
2. Le champ électrique qui se développe a pour effet de ralentir les ions les plus rapides (H^+) et d'accélérer les plus lents (Cl^-) de sorte qu'un régime stationnaire tend à s'établir.

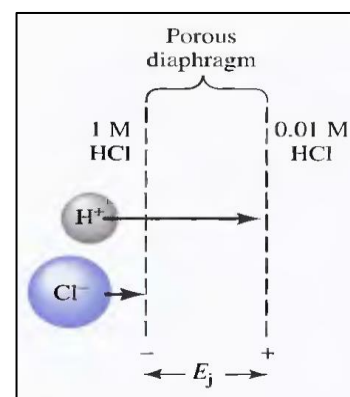


Figure 17. représentation schématique d'une jonction liquide.

La ddp résultante E_j d'une dizaine de millivolts, est minimisée à quelques millivolts (non complètement annulée), en plaçant entre les deux solutions un sel, tel que KCl, pour lequel les mobilités des anions et des cations qui le constituent sont proches et que leurs concentrations sont élevées.

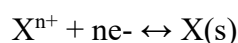
II.2.1.3. Les électrodes indicatrices

L'électrode indicatrice idéale répond rapidement et de manière reproductible aux variations de concentration de l'analyte. Il en existe trois types distincts:

II.2.1.3.1. Les électrodes métalliques

a) *Electrode de première espèce:*

Electrode de métal pur en équilibre direct avec son cation en solution:



Avec:

$$E_{ind} = E_{X^{n+}/X}^0 - \frac{0.0592}{n} \log \frac{1}{a_{X^{n+}}} = E_{X^{n+}/X}^0 + \frac{0.0592}{n} \log a_{X^{n+}}$$

E_{ind} : potentiel rédox de l'électrode métallique

$a_{X^{n+}}$: activité de l'ion (approximativement = $[X]$)

$a_X = \gamma_X \cdot [X]$ (γ_X le coefficient d'activité de X, paramètre dépendant de la force ionique

$I = 1/2 \sum C_i \cdot z_i^2 \rightarrow C_i$: la concentration molaire de l'ion i et z_i sa charge.)

Ces électrodes sont rarement utilisées en analyse potentiométrique pour plusieurs raisons:

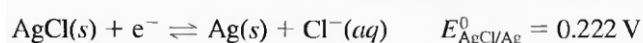
- elles ne sont pas très sélectives et répondent à d'autres cations plus facilement réductibles.
Exemple: L'électrode de cuivre dose les ions argent(I) avec les ions cuivre(II).
- certaines, comme celle du zinc ou du cadmium, ne peuvent être employées qu'en solution neutre ou basique parce qu'elles se dissolvent en présence d'acide.
- certaines s'oxydent facilement que leur utilisation est limitée aux solutions préalablement désoxygénées.

Les seuls utilisables sont Ag/Ag⁺ et Hg/Hg₂²⁺ en solution neutre et Cu/Cu²⁺, Zn/Zn²⁺, Cd/Cd²⁺, Bi/Bi³⁺, Ti/Ti⁺ et Pb/Pb²⁺ en solution désoxygénée.

b) *Electrode de deuxième espèce:*

Leurs métaux répondent, en plus de leurs propres cations, aux activités des anions qui forment des précipités peu solubles ou des complexes stables avec ces cations.

Exemple: le potentiel d'une électrode d'argent répond de manière reproductible à la concentration en ion chlorure dans une solution saturée en chlorure d'argent. La réaction d'électrode peut s'écrire:



L'équation de Nernst pour cet équilibre est:

$$E_{\text{ind}} = E_{\text{AgCl/Ag}}^0 - 0.0592 \log a_{\text{Cl}^-} = E_{\text{AgCl/Ag}}^0 + 0.0592 \text{ pCl}$$

Le potentiel de l'électrode d'argent est proportionnel à pCl, c'est-à-dire à l'activité en ion chlorure; l'électrode d'argent peut servir d'électrode indicatrice de deuxième espèce pour l'ion chlorure.

Exemple2: L'électrode de mercure constitue une électrode de deuxième espèce adaptée aux titrages à l'EDTA.

c) Électrodes métalliques inertes indicatrices de systèmes redox

Contrairement aux électrodes du 1^{er} et 2^{ème} type dont le potentiel résulte d'une réaction redox dans laquelle l'électrode métallique subit un changement de son état d'oxydation, les électrodes inertes servent simplement de source d'électrons (puits d'électrons) pour d'autres réactions redox.

Un conducteur inerte tel que le platine, l'or, le palladium ou le carbone, répond au potentiel du système redox avec lequel il est en contact.

Exemple: Une électrode de platine est une électrode indicatrice pratique pour les titrages impliquant des solutions standard de cérium (IV)

$$E_{\text{ind}} = E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^0 - 0,0592 \log \frac{a_{\text{Ce}^{3+}}}{a_{\text{Ce}^{4+}}}$$

II.2.1.3.2. Les électrodes à membranes sélectives

Les électrodes à membrane sont parfois appelées électrodes de *p-ion* parce que les données qu'elles permettent d'obtenir se présentent habituellement sous forme de fonction p, telles que pH, pCa ou pNO₃. Elles diffèrent fondamentalement des électrodes métalliques par leur conception que par leur principe.

a) Électrode de verre indicatrice de pH

Elle est constituée d'une membrane de verre mince, répondant aux ions H⁺, soudée à l'extrémité d'un tube en verre ou en plastique, contenant un petit volume d'acide chlorhydrique dilué, saturé en chlorure d'argent. Un fil d'argent plongeant dans cette solution forme une électrode de référence interne argent-chlorure d'argent qui est connectée à la borne positive d'un voltmètre, alors que l'électrode au calomel est connectée à l'autre borne.

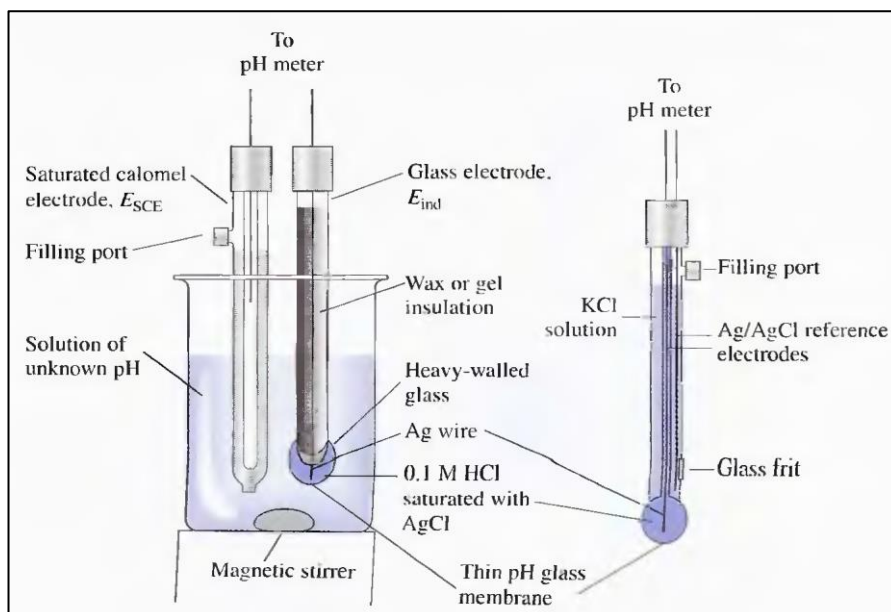


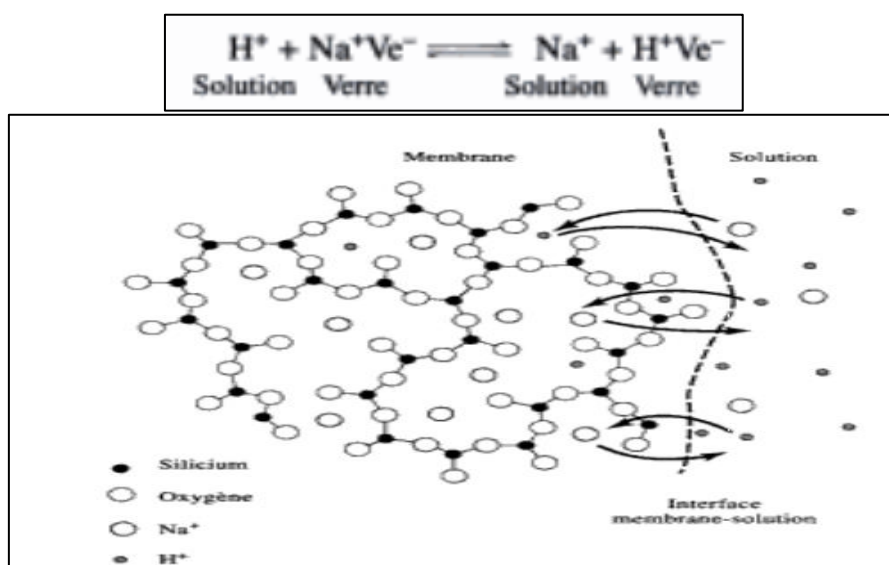
Figure 18. électrode de verre

Le verre au silicate est le plus utilisé comme membrane:

- il consiste en un réseau tridimensionnel infini de groupements SiO_4^{4-} dans lesquels chaque silicium est lié à quatre oxygènes et chaque oxygène est partagé par deux siliciums.
- les cations des interstices équilibrent les charges négatives des groupements silicate.
- Les cations monovalents, tels que le sodium et le lithium, se déplacent dans le réseau et assurent la conduction électrique dans la membrane.

a.1) Fonctionnement

Il est fondé sur la réaction d'échange ionique, au sein de la membrane hydratée (couche de gel), entre les cations monovalents présents dans les interstices du réseau de verre et les ions H^+ de la solution:



Ve^- : les sites négativement chargés formés par les atomes d'oxygène qui ne sont liés qu'à un seul atome de silicium.

Figure 19. échange ionique verre/solution

La constante d'équilibre de cette réaction est tellement grande que la surface du verre hydraté est entièrement constituée d'acide silicique (H^+Ve^-), sauf dans les milieux très alcalins où la concentration en $[\text{H}^+]$ est extrêmement faible par rapport à $[\text{Na}^+]$, pour donner des sites occupés par des ions Na^+ .

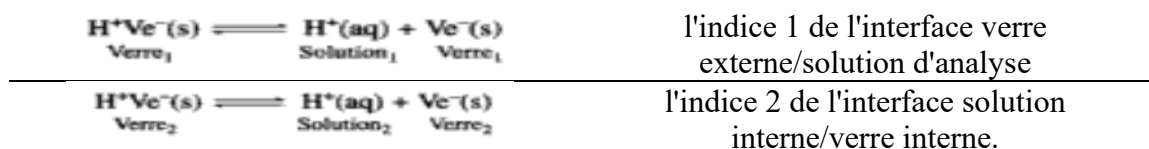
Pour servir d'indicateur de cations, une membrane de verre doit conduire l'électricité, résultante du mouvement des ions Na^+ ; porteurs de charge dans la partie interne anhydre de la membrane et des ions H^+ mobiles dans la couche de gel.

Remarque

Le phénomène de perte de sensibilité des verres après déshydratation est réversible, et on peut retrouver la sensibilité en réhumidifiant l'électrode.

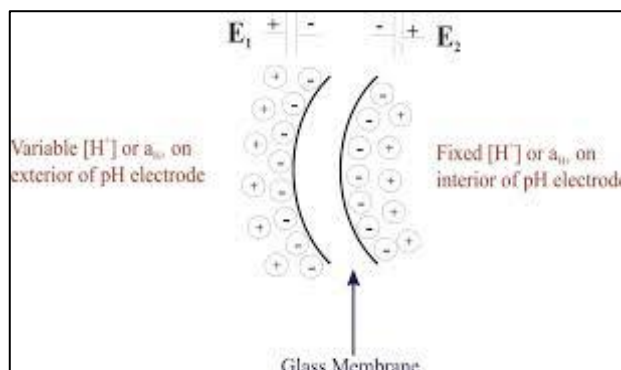
a.2) Potentiel de la membrane

C'est la résultante des deux potentiels E_1 et E_2 qui se développent des deux surfaces de la membrane:



Ces deux réactions, dépendantes des concentrations des H_3O^+ , chargent les deux surfaces de verre négativement par rapport aux solutions, ce qui donne les deux potentiels E_1 et E_2 .

En plus, la surface où se produit la plus grande dissociation devient négative par rapport à l'autre, et c'est cette différence de charge qui induit le potentiel de la membrane :



$$E_m = E_1 - E_2 = 0,0592 \log \frac{a_1}{a_2}$$

a_1 : est l'activité de l'analyte en solution et a_2 celle relative à la solution interne (constante): $L' = - 0.0592 \log a_2$

$$E_m = L' + 0,0592 \log a_1 = L' - 0,0592 \text{ pH}$$

Le potentiel de membrane mesure donc le pH de la solution externe, à une constante près.

a.3) Potentiel de l'électrode de verre:

Il inclut trois termes : le potentiel de membrane, le potentiel de l'électrode de référence interne Ag/AgCl et un petit potentiel d'asymétrie, E_{asy} :

$$E_{ind} = E_m + E_{\text{AgCl}/\text{Ag}} + E_{asy} = L' + 0.0592 \log a_1 + E_{\text{AgCl}/\text{Ag}} + E_{asy}$$

Pour: $L = L' + E_{\text{AgCl}/\text{Ag}} + E_{asy}$

$$E_{ind} = L + 0.0592 \log aI = L - 0.0592 pH$$

Remarque

Le potentiel d'asymétrie résulte de différence de tension mécanique de fabrication, des abrasions mécaniques et attaques chimiques de la surface lors des utilisations. On l'élimine par l'étalonnage.

a.4) Défaillance:

* L'erreur alcaline:

C'est l'erreur négative (valeurs mesurées plus faibles que les réelles) provoquée à pH basique, par la réponse simultanée de l'électrode de verre aux H^+ et ions alcalins (surtout monovalents, Exemple: Na^+)

Exemple: à pH = 12, l'électrode donne 11.3 pour une solution 1M en Na^+ et 11.7 pour la solution 0.1M en cet ion.

Coefficient de sélectivité:

Il exprime l'effet du cation alcalain sur le E_m

$$E_m = L' + 0.0592 \log (aI + k_{H,B} bI) \quad bI: \text{activité du cation en solution}$$

Exemple:

$k_{A,B} = 20$: la réponse de l'électrode à B est 20 fois plus forte que pour A

$k_{A,C} = 0.001$: la réponse de l'électrode à C est 1/1000 fois de sa réponse à A

le k est :

- Petit que aI pour pH < 9
- Contribue à E_m (erreur alcaline) pour pH > 9, à forte concentration en cation monovalent.

* L'erreur acide:

C'est l'erreur positive à pH < 0.5.

b) Électrode de verre indicatrice de cations autres que H^+ :

Certains verres, dont on incorporent Al_2O_3 ou B_2O_3 , permettent le dosage direct d'ions monovalents tels que: Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Rb^+ , Cs^+ , Li^+ et Ag^+ . On trouve parmi eux, ceux qui sont sélectifs pour quelques cations (Na^+ , K^+ , NH_4^+) et d'autres qui mesurent la concentration totale des cations monovalents.

c) Les électrodes à membrane liquide:

Leur potentiel se développe à travers l'interface entre la solution d'analyte et un échangeur d'ions liquide qui forme des liaisons sélectives avec l'ion analyte. Elles sont utilisées pour le dosage potentiométrique direct de nombreux cations polyvalents et de certains anions.

Exemple: L'électrode à membrane liquide indicatrice de l'ion calcium: Est constituée d'une membrane conductrice qui forme des liaisons sélectives avec les ions calcium, d'une solution interne dont la concentration en chlorure de calcium est fixée, et d'une électrode d'argent recouverte de chlorure d'argent qui sert d'électrode de référence interne.

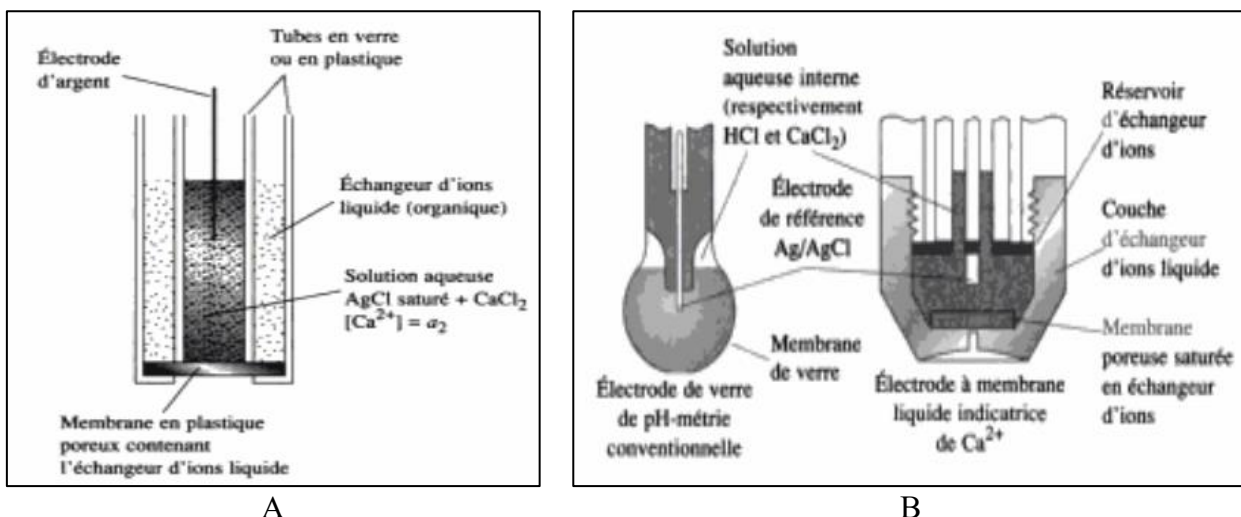
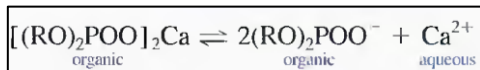


Figure 20. A) Schéma de l'électrode à membrane liquide indicatrice de l'ion calcium, B) comparaison entre une membrane en verre et membrane liquide.

c.1) La membrane

Généralement, la substance active dans la membrane est un échangeur d'ions constitué de dialkylphosphate de calcium insoluble dans l'eau, dissous dans un liquide organique non miscible que l'on force par gravité dans les pores d'un disque poreux hydrophobe.

Ce disque sert donc de membrane de séparation entre la solution interne et la solution d'analyse. L'équilibre de dissociation qui s'établit à chaque interface est analogue à :



R: un groupement aliphatique de masse molaire élevée.

c.2) Potentiel de membrane liquide:

Un potentiel se développe à travers la membrane lorsque le degré de dissociation de l'échangeur d'ions sur une des surfaces diffère de celui de l'autre, à cause des différences d'activité en ion calcium entre les solutions interne et externe.

$$E_m = E_1 - E_2 = \frac{0,0592}{2} \log \frac{a_1}{a_2}$$

a_1 et a_2 sont respectivement les activités de l'ion calcium dans les solutions externe et interne.

Puisque a_2 est constante :

$$E_m = N + \frac{0,0592}{2} \log a_1 = N - \frac{0,0592}{2} \text{pCa}$$

où N est une constante

c.4) Utilisation:

Sa sensibilité à l'activité des ions calcium peut aller à 5×10^{-7} M, elle est 50 fois plus grande qu'aux ions magnésium et 1000 fois plus grande qu'aux ions sodium ou potassium. Sa réponse est indépendante du pH entre 5,5 et 11. A des pH plus bas, des ions H^+ remplacent une partie des ions Ca^{2+} sur l'échangeur, l'électrode répond dès lors au pH comme au pCa.

Cette électrode est un outil précieux dans les recherches de physiologie, parce qu'elle mesure précisément l'activité des ions calcium, dont plusieurs mécanismes en dépendent plus

(l'influx nerveux, formation des os, contraction musculaire, le rythme cardiaque...) que la concentration en ces ions.

c.4) D'autres électrodes à membrane liquide sont également présent:

E. indicatrice du K⁺:

utilisant l'antibiotique valinomycine à forte affinité pour K⁺ (10⁴ fois plus que le Na⁺), utile pour détecter cet ion dans des milieux plus concentré en Na⁺, afin de suivre la transmission du signal nerveux.

E. sensibles aux anions: utilisent des résines échangeuses d'anion.

Remarque : Les microélectrodes à membrane liquide sont utilisées pour mesurer l'activité d'un ion à l'intérieur d'un organisme vivant.



Figure 21. Microélectrode liquide à potassium contenant 125µm d'échangeur d'ion dans sa pointe (x400)

Tableau 06. Quelques électrodes à membrane liquide

Characteristics of Liquid-Membrane Electrodes*		
Analyte Ion	Concentration Range, M	Major Interferences
Ca ²⁺	10 ⁰ to 5 × 10 ⁻⁷	Pb ²⁺ , Fe ²⁺ , Ni ²⁺ , Hg ²⁺ , Si ²⁺
Cl ⁻	10 ⁰ to 5 × 10 ⁻⁶	I ⁻ , OH ⁻ , SO ₄ ²⁻
NO ₃ ⁻	10 ⁰ to 7 × 10 ⁻⁶	ClO ₄ ⁻ , I ⁻ , ClO ₃ ⁻ , CN ⁻ , Br ⁻
ClO ₄ ⁻	10 ⁰ to 7 × 10 ⁻⁶	I ⁻ , ClO ₃ ⁻ , CN ⁻ , Br ⁻
K ⁺	10 ⁰ to 1 × 10 ⁻⁶	Cs ⁺ , NH ₄ ⁺ , Tl ⁺
Water hardness (Ca ²⁺ + Mg ²⁺)	10 ⁰ to 6 × 10 ⁻⁶	Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Ni ²⁺ , Fe ²⁺ , Sr ²⁺ , Ba ²⁺

d) Les électrodes à membrane cristalline

Ces membranes solides possédant des sites cationiques répondent sélectivement aux anions.

Exemple: Les membranes préparées à partir de pastilles moulées d'halogénures d'argent ont été utilisées avec succès en tant qu'électrodes pour le dosage sélectif des ions chlorure, bromure et iodure. Les ions argent sont suffisamment mobiles pour conduire l'électricité à travers le milieu solide.

Exemple2: Une électrode cristalline indicatrice de l'ion fluorure: La membrane constituée d'une lamelle d'un monocristal de fluorure de lanthane, est fixée entre une solution de référence et la solution à doser. Elle répond à des activités en ion fluorure comprises entre 10⁰ et 10⁻⁶ M.

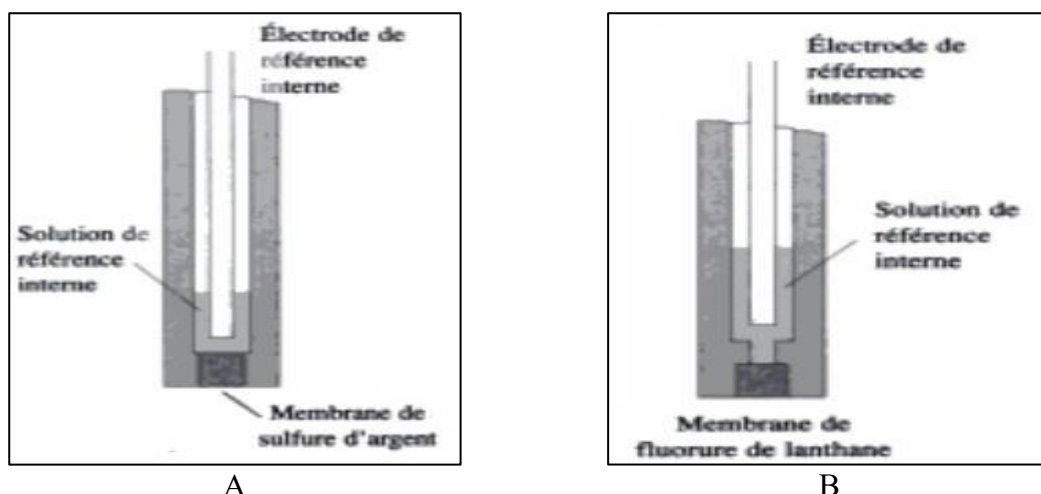


Figure 22: A) Electrode solide indicatrice des Ag^+ et S^{2-} , B) Electrode solide indicatrice de l'ion fluorure

Tableau 07. Quelques électrodes à membrane cristalline.

Characteristics of Solid-State Crystalline Electrodes*		
Analyte Ion	Concentration Range, M	Major Interferences
Br^-	10^0 to 5×10^{-6}	CN^- , I^- , S^{2-}
Cd^{2+}	10^{-1} to 1×10^{-7}	Fe^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Ag^+ , Cu^{2+}
Cl^-	10^0 to 5×10^{-5}	CN^- , I^- , Br^- , S^{2-} , OH^- , NH_3
Cu^{2+}	10^{-1} to 1×10^{-8}	Hg^{2+} , Ag^+ , Cd^{2+}
CN^-	10^{-2} to 1×10^{-6}	S^{2-} , I^-
F^-	Sat'd to 1×10^{-6}	OH^-
I^-	10^0 to 5×10^{-8}	CN^-
Pb^{2+}	10^{-1} to 1×10^{-6}	Hg^{2+} , Ag^+ , Cu^{2+}
$\text{Ag}^+/\text{S}^{2-}$	Ag^+ : 10^0 to 1×10^{-7} S^{2-} : 10^0 to 1×10^{-7}	Hg^{2+}
SCN^-	10^0 to 5×10^{-6}	I^- , Bi^- , CN^- , S^{2-}

II.2.1.3.3. Les transistors sélectifs à effet de champ (ISFET : Ion Sensitive Field Effect Transistor)

Ce sont des dispositifs à semi-conducteurs dont l'une des connexions (le broche appelé grille: gate) est sensible aux variations de concentration en ions. Sa principale utilisation est la mesure du pH.

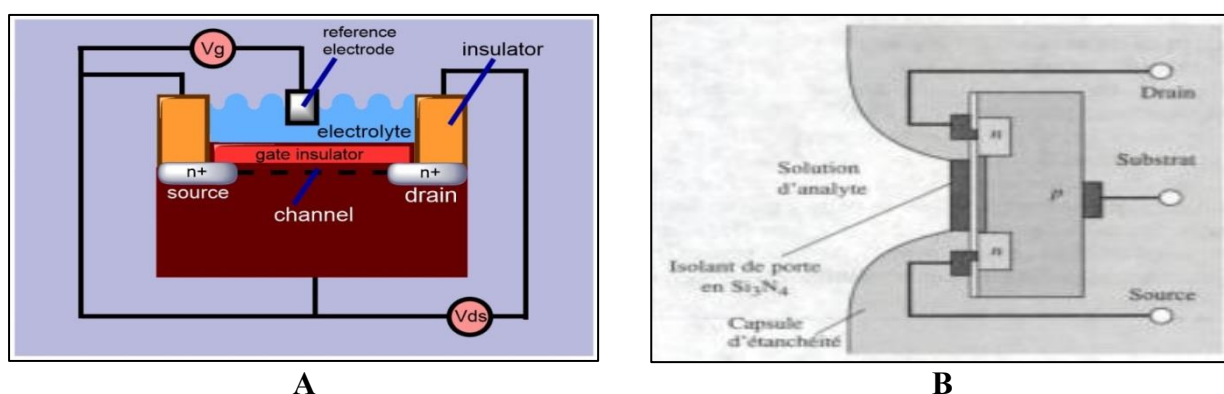


Figure 23. A) schéma général du ISFET, B) ISFET pour pH.

La solution d'analyte, qui contient des ions (Exemple : H^+), est en contact avec une électrode de référence et avec la grille recouverte d'une couche isolante de nitrure de silicium, qui fonctionne tout à fait comme la surface d'une électrode de verre.

Les ions H^+ de la solution s'adsorbent sur les sites microscopiques que présente le nitrure de silicium (Si_3N_4), sachant que la concentration des H^+ adsorbés est modifiée selon la variation de la concentration de ces ions en solution, conduisant à une variation de ddp entre la grille et la source, et modifie dès lors la conductivité du canal de l'ISFET. Cette conductivité de canal fournit un signal proportionnel au logarithme de la concentration des ions H^+ en solution.

La tension de seuil d'un ISFET (conductivité du canal) dépend du pH (H^+) de la substance en contact avec sa barrière sensible aux ions.

On peut rendre la surface indicatrice d'ions sensible aux variations de pH, à d'autres espèces en recouvrant le nitrure de silicium avec un polymère qui forme des complexes avec des espèces autres que le H^+ .

Les ISFET présentent plusieurs avantages importants par rapport aux électrodes à membrane:

- leur robustesse, leur petite taille (environ 1 à 2 mm²) et leur inertie vis-à-vis d'un environnement agressif.
- la rapidité de leur réponse et leur faible impédance électrique.
- Contrairement aux électrodes à membrane, ils ne doivent pas être hydratés avant emploi et peuvent être conservés indéfiniment à sec.

II.2.2. Application

La potentiométrie est couramment utilisée pour:

1. pour effectuer des mesures directes et sélectives de la concentration d'analytes: en comparant la tension d'une solution inconnue, à celle d'un étalon de concentration connue, également pour des enregistrements continus.

Exemple: mesure du pH de la sueur à la peau, microélectrodes insérées à une cellule vivante

2. pour déceler les points de fin de titrage: le titrage potentiométrique mesure le potentiel E_{ind} en fonction du volume de titrant ajouté. Ces titrages peuvent également être facilement automatisés et sont plus fiables que ceux des indicateurs chimiques si la solution est colorée ou trouble. Par contre, ils prennent plus de temps que l'indicateur chimique si on opère manuellement.

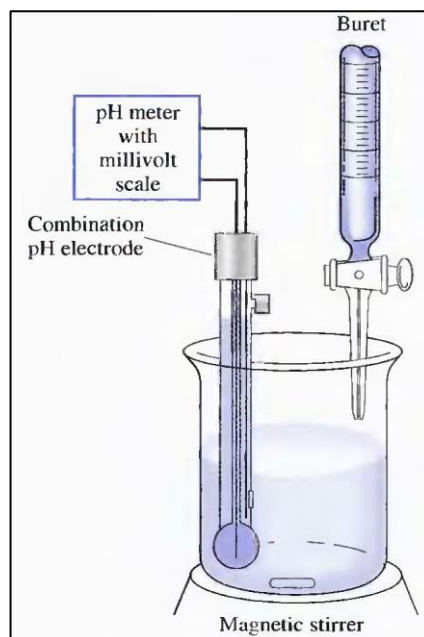


Figure 24. titrage potentiométrique

Le point de fin de titrage est décelé par détermination graphique du:

- point d'inflexion de la courbe potentiel en fonction du volume de réactif,
- le maximum de la courbe de variation de potentiel par unité de volume titrant $\Delta E/\Delta V$,
- le changement de signe de la courbe de la dérivée secondaire $\Delta^2 E/\Delta V^2$

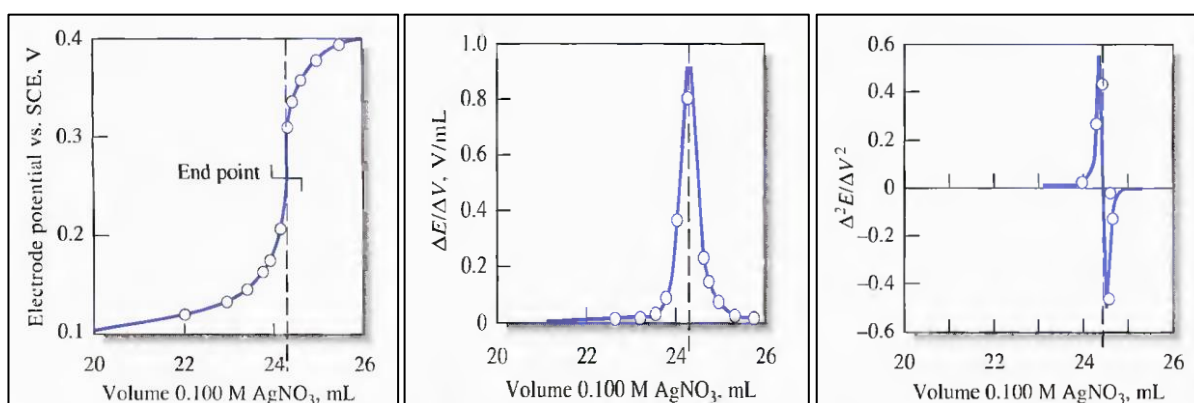


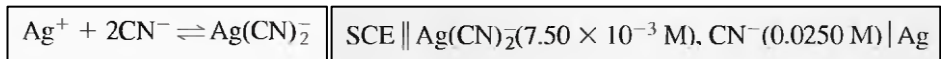
Figure 25. les trois modes de détermination graphique de la fin de titrage.

Remarque

Il donne une information différente que la mesure directe: la mesure directe de deux solutions 0.1M en acide chlorhydrique et en acide acétique conduit à des concentrations très différentes en H^+ parce (le second acide ne se dissocie que partiellement), contrairement au titrage où les deux acides nécessitent des volumes égaux de base étalon (les deux solutés possèdent le même nombre H^+ titrables).

3. pour déterminer la valeur de diverses constantes d'équilibre (solubilité, dissociation ou formation) à travers la tension de la cellule sans affecter les équilibres établies.

Exemple: calcul de la constante de formation du complexe $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ dans une solution contenant Ag^+ et CN^- à partir du potentiel de l'électrode d'argent.



Si la cellule développe une tension de (-0.625 V) et $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag(s)} \quad E^0 = +0.799 \text{ V}$:

$$U = E_{\text{Ag}} - E_{\text{ECS}} \rightarrow -0.625 = E_{\text{Ag}} - 0.244 \rightarrow E_{\text{Ag}} = -0.381 \text{ V}.$$

L'équation de Nernst:

$$-0.381 = +0.799 - \frac{0.0592}{1} \log \frac{1}{[\text{Ag}^+]} \rightarrow [\text{Ag}^+] = 1.2 \times 10^{-20}$$

$$K_f = \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]}{[\text{Ag}^+][\text{CN}^-]^2} = \frac{7.50 \times 10^{-3}}{(1.2 \times 10^{-20})(2.5 \times 10^{-2})^2}$$

$$K_f = 1.10^{21}.$$

II.3. La coulométrie et l'électrogravimétrie

Les méthodes coulométriques sont basées sur la mesure de la quantité d'électricité (la charge) nécessaire pour modifier quantitativement l'état d'oxydation de l'analyte (oxydé ou réduit), ou pour que l'analyte réagit quantitativement avec un réactif généré au niveau de l'électrode de travail.

Ces méthodes qui peuvent être facilement automatisées, diffèrent de la potentiométrie à plusieurs égards:

- Elles nécessitent qu'un courant circule dans une cellule qui contient l'analyte alors que la potentiométrie est effectuée à courant nul.
- La cellule fonctionne en régime d'électrolyse, de sorte que l'analyte passe quantitativement à un nouvel état d'oxydation, alors qu'en potentiométrie, l'effet du circuit extérieur sur la concentration de l'analyte est nul.
- Ces méthodes se concluent par la mesure de la quantité d'électricité requise pour faire passer l'analyte à son nouvel état d'oxydation, alors que les mesures potentiométriques se basent sur une tension de cellule.

II.3.1. Caractéristiques

Elles possèdent une bonne sensibilité et se sont parmi les méthodes les plus exactes et les plus précises, comme elles ne nécessitent aucun étalonnage préalable (la relation quantité mesurée/ concentration d'analyte est obtenue sur les bases théoriques et la valeur des masses atomiques). Par ailleurs, les méthodes électrolytiques offrent un moyen relativement sélectif pour séparer et doser de nombreux ions.

II.3.1.1. La charge électrique

Les unités de charge électrique sont le coulomb (C) et le faraday (F).

Le coulomb: est la charge électrique transportée par un courant d'un ampère en une seconde. Ce nombre résultant du passage d'un courant constant de i ampères pendant t secondes vaut:

$$Q = i \cdot t, \text{ si le courant } i \text{ est variable: } Q = \int_0^t i \, dt$$

$$1 \text{ coulomb} = 1 \text{ ampère} \times \text{seconde} = 1 \text{ A} \times \text{s}$$

Le faraday: est la charge (d'électricité) portée par 1 mol d'électrons, soit $6,022 \times 10^{23}$ électrons. Il vaut 96483C.

Le courant ou la charge passé dans une réaction redox est proportionnel aux moles de réactifs et de produits de la réaction. La charge totale, Q , en coulombs, transmise lors d'une électrolyse est liée à la quantité absolue d'analyte par la loi de Faraday:

$$Q = nFN \rightarrow N = \frac{Q}{nF}$$

où n est le nombre de moles d'électrons transférés par mole d'analyte, F est la constante de Faraday ($96487 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$) et N est le nombre de moles d'analyte.

II.3.1.2. Rendement du courant

L'efficacité du courant à 100% est une condition fondamentale commune à toutes les méthodes coulométriques; où chaque faraday d'électricité doit entraîner la modification chimique d'un équivalent d'analyte. C'est possible d'obtenir 100% d'efficacité sans que l'analyte participe lui-même au transfert d'électrons à une électrode.

Exemple: dosage des Cl^- par production des Ag^+ à une anode du même métal, qui réagissent pour former un dépôt AgCl . La quantité d'électricité requise pour amener tout le Cl^- en AgCl est le paramètre analytique (Ici, 100% d'efficacité: $n_{e^-} = n_{\text{Cl}^-} \text{ échantillon} \rightarrow$ malgré indirecte).

II.3.2. L'électrogravimétrie

Elle consiste à doser divers métaux par voie gravimétrique suite à une électrodéposition. Dans la plupart des cas, le métal est déposé sur une cathode (réduction) de platine tarée dont on détermine l'augmentation de masse, mais on peut aussi effectuer des dépôts anodiques (chlorure sous forme d'un dépôt de chlorure d'argent sur électrode d'argent). Il y a deux catégories de méthodes électro-gravimétriques:

II.3.2.1. L'électro-gravimétrie sans contrôle de potentiel de l'électrode de travail

Dans ces méthodes simples et peu coûteuses, la tension appliquée à la cellule (potentiel de l'électrode de travail par rapport à une électrode de référence) n'est pas maintenue constante au cours de l'électrolyse, telle cependant que l'électrolyse se termine en un temps raisonnable.

Remarque : L'électrode de travail est celle où procède la réaction d'intérêt analytique (dépôt). Le dispositif employé est constitué :

- *d'une cellule d'électrolyse*: l'électrode de travail (cathode) est un cylindre de toile de platine de (2 ou 3 cm ϕ , 6 cm long). L'anode en platine constitue la pale d'un agitateur rotatif qui est centré dans l'axe de la cathode.

- d'un générateur de courant continu: constitué par un redresseur de courant alternatif mis en série avec un rhéostat R limitateur de courant, maintenu à quelques dixièmes d'ampères.
- d'un ampèremètre et un voltmètre: indiquant les valeurs du courant et de la tension appliquée.

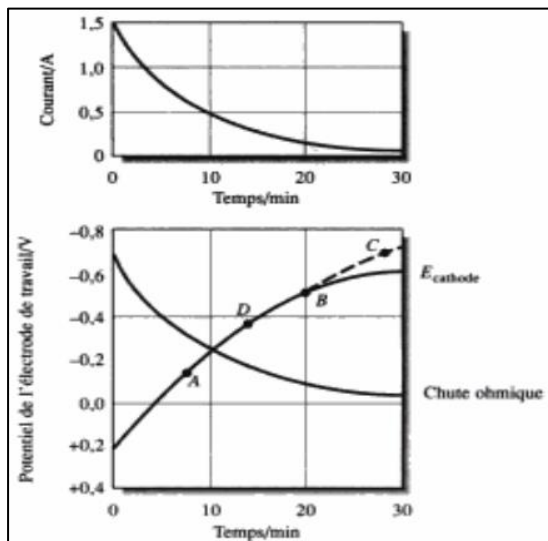


Figure 26. variation du courant (en haut) et du potentiel cathodique (en bas) pendant l'électrodéposition du cuivre à potentiel contrôlé.

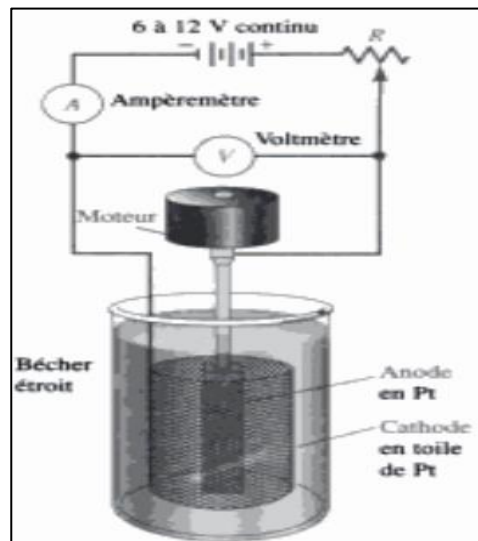


Figure 27. dispositif d'électrodéposition de métaux sans contrôle de potentiel.

Le dépôt métallique électrolytique doit être très adhérent, dense et lisse pour être lavé, séché et pesé sans perte mécanique ni réaction avec l'atmosphère. En pratique, l'électrolyse à tension d'électrode non contrôlée ne s'utilise que pour doser les cations plus facilement réductibles que l'ion H^+ ou que l'ion nitrate, à cause du problème de co-déposition.

Tableau 08. Principales application de l'électrogravimétrie sans contrôle de potentiel

Analyte	Pesé sous forme de	Cathode	Anode	Milieu
Ag^+	Ag	Pt	Pt	Solution alcaline de CN^-
Br^-	AgBr (sur l'anode)	Pt	Ag	
Cd^{2+}	Cd	Cu sur Pt	Pt	Solution alcaline de CN^-
Cu^{2+}	Cu	Pt	Pt	Solution H_2SO_4/HNO_3
Mn^{2+}	MnO_2 (sur l'anode)	Pt	disque de Pt	Solution $HCOOH/HCOONa$
Ni^{2+}	Ni	Cu sur Pt	Pt	Solution ammoniacale
Pb^{2+}	PbO_2 (sur l'anode)	Pt	Pt	Solution de HNO_3 concentré
Zn^{2+}	Zn	Cu sur Pt	Pt	Solution acide de citrate

II.3.2.2. L'électrogravimétrie en régime potentiostatique (à potentiel contrôlé)

Pour séparer des espèces dont les potentiels rédox ne diffèrent que de quelques dixièmes de volt, sans connaître le problème de co-réduction des autres espèces avant que l'analyte ne soit complètement déposé (rencontré dans la technique précédente), qui résulte de la dérive du potentiel l'électrode de travail (ici cathode), on utilise un dispositif qui maintient constant le potentiel de l'électrode de travail par rapport à l'électrode de référence.

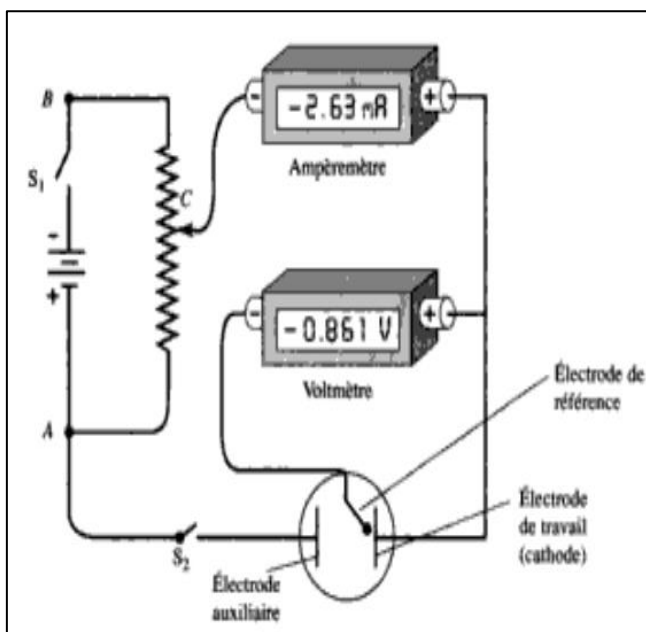


Figure 28. Electrolyseur à potentiel contrôlé.

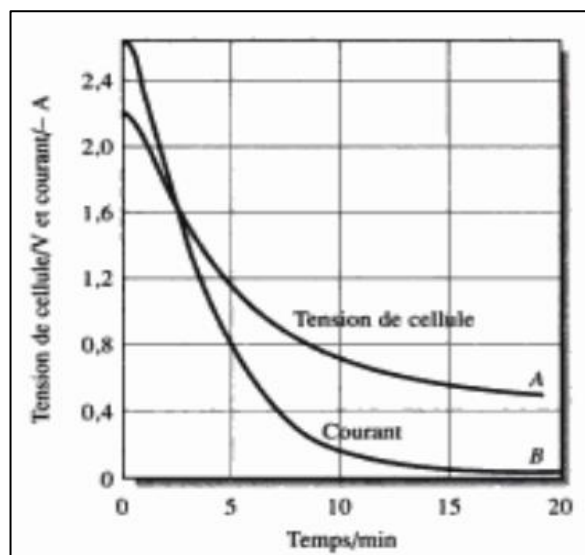


Figure 29. Variation de la tension et du courant durant l'électrodéposition du cuivre à potentiel contrôlé (cathode maintenue à - 0.36v).

Ce système à trois électrodes est constitué de deux circuits électriques indépendants qui ont en commun une électrode sur laquelle l'analyte se dépose:

- *Un circuit d'électrolyse*: comprend une source de tension, un potentiomètre (ACB) qui ajuste la tension appliquée à la cellule, les électrodes auxiliaire (le courant est nul en tout temps, ne sert qu'à boucler le circuit électrique,) et de travail, et un ampèremètre.
- *Un circuit de contrôle*: constitué d'une électrode de référence (usuellement une ECS), d'un voltmètre à haute impédance et de l'électrode de travail.

Son rôle est de mesurer en continu la ddp entre l'électrode de travail et de référence. Si elle atteint une valeur de co-réduction d'une espèce interférente, on diminue la tension imposée à la cellule en déplaçant le contact C vers le bas, ce qui ramène le E_{trv} à une valeur qui évite cette interférence.

Notez que la tension appliquée à la cellule doit être continuellement diminuée au cours de l'électrolyse. Ceci est effectué à l'aide d'appareils automatiques appelés **potentiostats**, qui maintiennent constant le potentiel de l'électrode de travail, par l'intermédiaire de circuits électroniques.

Le dispositif utilisé est semblable à celui de l'électro-gravimétrie sans potentiel contrôlé, avec:

- électrode de travail: un cylindre en toile métallique, usuellement de platine,
- des béciers assez hauts,
- et l'anode qui sert d'agitateur mécanique pour minimiser l'appauvrissement local de concentration.

C'est un outil efficace pour séparer et doser des espèces métalliques dont les potentiels standards sont très rapprochés (quelques dixièmes de volt):

Exemple

Le dosage simultané du cuivre, du bismuth, du plomb, du cadmium, du zinc et de l'étain, par formation de dépôts successifs de ces métaux sur une cathode de platine que l'on pèse à chaque fois:

- On rend la solution neutre et on ajoute des ions tartrate destinés à complexer l'étain (IV) et interdire sa réduction.
- On dépose le cuivre en maintenant le potentiel de l'électrode de travail à (-0.20 V) par rapport à ECS.
- Après avoir été pesée, la cathode recouverte de cuivre est remise dans la solution, et le bismuth y est déposé à (-0,40 V).
- Le plomb est ensuite déposé à (-0.60 V)
- On rend la solution très ammoniacale, et le cadmium et le zinc sont successivement déposés à (-1.20 V) et (-1,50 V).
- La solution est acidifiée pour décomposer le complexe étain-tartrate et déposer l'étain à (-0.65 V) en utilisant une nouvelle cathode (le zinc se dissoudrait dans ces nouvelles conditions).

Exemple 2

Séparation des ions cuivre, nickel, cobalt, argent et cadmium des autres ions tels que l'aluminium, le titane, les métaux alcalins, les sulfates et les phosphates par la cathode de mercure en guise d'étape préliminaire à une analyse.

Tableau 09. Quelques applications de l'électropotentiostatique.

Metal	Potential vs. SCE	Electrolyte	Other Elements That Can Be Present
Ag	+ 0.10	Acetic acid/acetate buffer	Cu and heavy metals
Cu	- 0.30	Tartrate + hydrazine + Cl^-	Bi, Sb, Pb, Sn, Ni, Cd, Zn
Bi	- 0.40	Tartrate + hydrazine + Cl^-	Pb, Zn, Sb, Cd, Sn
Sb	- 0.35	HCl + hydrazine at 70°C	Pb, Sn
Sn	- 0.60	HCl + hydroxylamine	Cd, Zn, Mn, Fe
Pb	- 0.60	Tartrate + hydrazine	Cd, Sn, Ni, Zn, Mn, Al, Fe
Cd	- 0.80	HCl + hydroxylamine	Zn
Ni	- 1.10	Ammoniacal tartrate + sodium sulfite	Zn, Al, Fe

II.3.3. La coulométrie

Il existe deux méthodes: la coulométrie à potentiel contrôlé et la coulométrie à courant constant (titrimétrie coulométrique):

II.3.3.1. La coulométrie à potentiel contrôlé (potentiostatique)

Le potentiel de l'électrode de travail est maintenu constant par rapport à l'électrode de référence, telle que seul l'analyte contribue au transfert de charges à travers l'interface électrode-solution. C'est la méthode la plus simple pour garantir une efficacité de courant de 100%, parce que le maintien de l'électrode de travail à un potentiel constant permet l'oxydation ou la réduction quantitative de l'analyte, sans oxyder ou réduire simultanément une espèce interférente.

Le courant traversant une cellule électrochimique sous un potentiel constant est, dès lors, proportionnel à la concentration de l'analyte. Au fur et à mesure que l'électrolyse progresse, la concentration de l'analyte diminue, de même que le courant. Le nombre de coulombs requis pour transformer l'analyte en son produit de réaction est alors déterminé en enregistrant et en intégrant la courbe courant-temps pendant l'électrolyse.

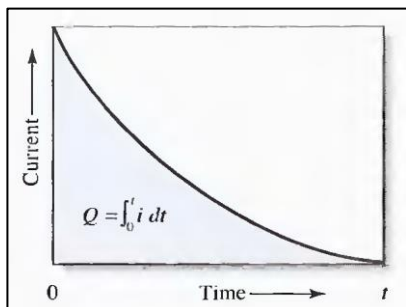


Figure 30. la courbe courant-temps

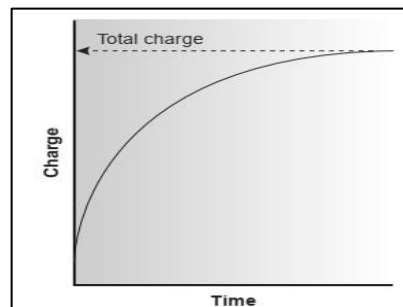


Figure 31. Courbe charge-temps obtenue en intégrant la courbe courant-temps

L'intégration de l'aire sous la courbe de $t = 0$ à $t = t_e$, donne la charge totale.

II.3.3.1.1. Appareillage:

Il est constitué d'une cellule d'électrolyse, d'un potentiostat et d'un appareil qui mesure le nombre de coulombs consommés:

a) Cellules:

Il existe deux types de cellules utilisées en coulométrie:

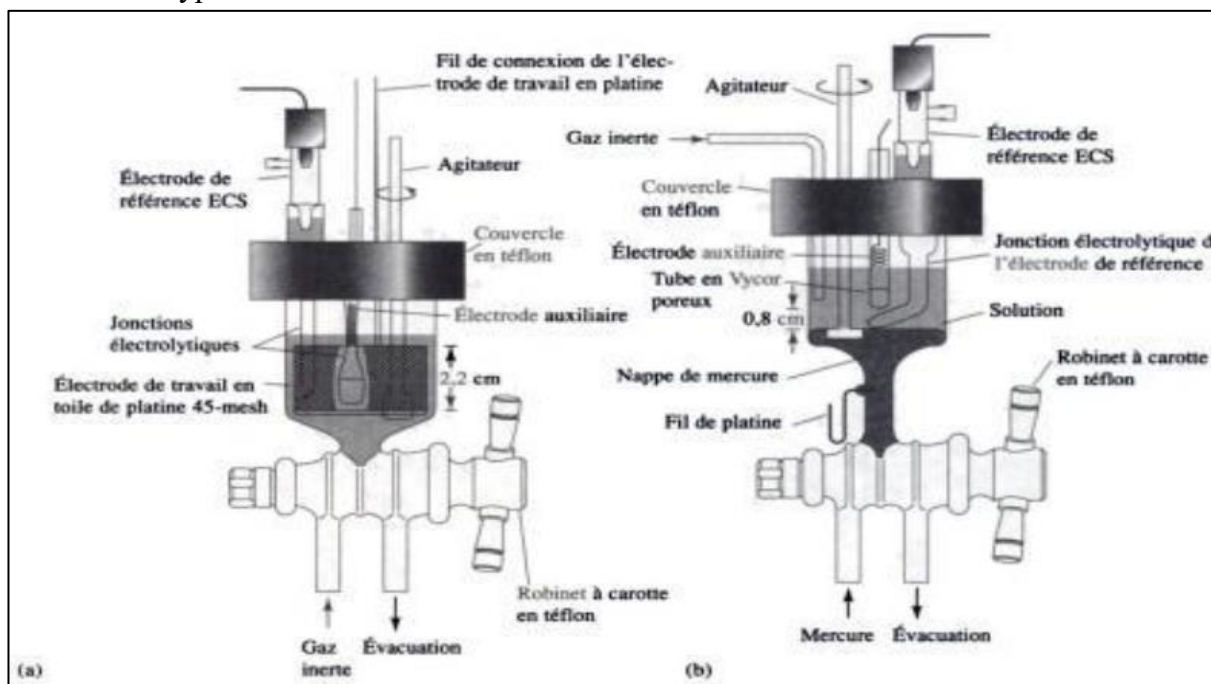


Figure 32. Cellules électrolytique en coulométrie potentiostatique, avec électrode de travail de: a) toile de platine, b) nappe de mercure.

La première est constituée:

1. d'une électrode de travail en toile de platine,
2. d'une électrode auxiliaire en fil de platine qui contient usuellement le même électrolyte que la solution à analyser. L'hydrogène gazeux souvent produit à une électrode auxiliaire

cathodique, doit être isolé de la solution d'analyte, afin d'éviter son oxydation à l'anode de travail ou sa réaction directe avec certains analytes.

3. d'une électrode de référence au calomel saturé.

Le second type utilise une nappe de mercure très utile pour doser plusieurs cations qui donnent des métaux solubles dans le mercure, et même pour doser divers composés organiques. Dans ces applications, on n'observe pratiquement aucun dégagement d'hydrogène.

b) Potentiostat:

Sa conception est semblable à celui de l'électro-gravimétrie potentiostatique, et il est généralement automatisé et équipé d'un enregistreur qui trace un graphique du courant en fonction du temps. Un intégrateur de courant affiche simultanément le nombre de coulombs dépensés.

II.3.3.1.2. Minimisation du temps d'analyse

Dans la coulométrie à potentiel contrôlé, la variation du courant en fonction du temps est approximée par une décroissance exponentielle; ainsi, le courant à l'instant t est:

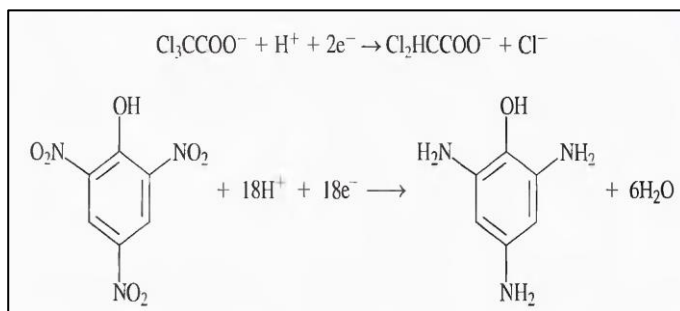
$$i = i_0 e^{-kt}$$

où i_0 est le courant initial et k est une constante directement proportionnelle à la surface de l'électrode de travail et à la vitesse d'agitation et inversement proportionnelle au volume de la solution.

À partir de cette équation, nous voyons que l'augmentation de k conduit à un temps d'analyse plus court. Pour cette raison, la coulométrie à potentiel contrôlé est réalisée dans des cellules électrochimiques de petit volume, en utilisant des électrodes à grande surface et à grande vitesse d'agitation. Une électrolyse quantitative nécessite généralement environ 30 à 60 minutes, bien que des temps plus courts ou plus longs soient possibles.

II.3.3.1.3. Applications

1. Cette méthode est applicable au dosage de quelque 55 éléments dans divers composés inorganiques. Le mercure est la cathode la plus utilisée, sur laquelle peut s'effectuer le dépôt de 25 métaux différents.
2. Elle permet également le dosage (et la synthèse) électrolytique de composés organiques:
Exemple: dosage de l'acide trichloracétique et l'acide picrique en les réduisant quantitativement à une cathode de mercure à potentiel contrôlé.



Réduction de l'acide trichloracétique et de l'acide picrique

II.3.3.2. Les titrages coulométriques ou coulométrie à courant contrôlé (ampérostatique)

Les titrages coulométriques utilisent un système à courant constant afin de quantifier précisément la concentration d'une espèce: le courant est appliqué à l'analyte jusqu'à ce qu'il soit oxydé ou réduit à l'intégralité; c'est le point d'équivalence. L'intensité du courant et la durée pendant laquelle il est appliqué peuvent être utilisées pour déterminer la quantité de matière (exprimée en moles) de l'analyte en solution.

Remarque

En raison de l'appauvrissement local en analyte, on ne peut maintenir le courant à 100% de rendement qu'en ajoutant un grand excès d'un réactif auxiliaire qui est réduit (ou oxydé) à l'électrode pour donner un produit qui réagit instantanément avec l'analyte.

Autrement: *"Lors de ces titrages, le réactif titrant est généré par voie électrolytique plutôt que d'être ajouté comme solution standard".*

II.3.3.2.1. Appareillage

L'équipement nécessaire pour un titrage coulométrique comprend:

a) Le galvanostat ou ampérostatis (source de courant): ce dispositif formé d'un générateur de haute tension continue et d'une résistance R (élément limitateur), est capable de maintenir un courant constant allant jusqu'à plus de 200 mA et dont la valeur est strictement indépendante de la tension développée par la cellule de titrage.

Il détecte les baisses de courant dans la cellule et répond en augmentant le potentiel appliqué à la cellule jusqu'à ce que le courant soit restauré à son niveau d'origine.

b) Une cellule de titrage: elle comprend une:

- électrode génératrice en feuille, spirale ou cylindre en toile de platine où le réactif est produit
- électrode auxiliaire: isolée du milieu réactionnel par un disque en verre fritté afin d'éviter toute interférence avec les produits qui y sont formés.

c) Un interrupteur à double circuit: permet de synchroniser la phase d'électrolyse avec la marche d'un chronomètre:

- Le fait de le placer en position 1 démarre simultanément le chrono et initie un courant dans la cellule de titrage.
- En position 2, l'électrolyse et la minuterie sont interrompues.

d) Une minuterie (un chronomètre): permet de mesurer très précisément le temps.

e) Un dispositif de surveillance du courant: un ampéromètre.

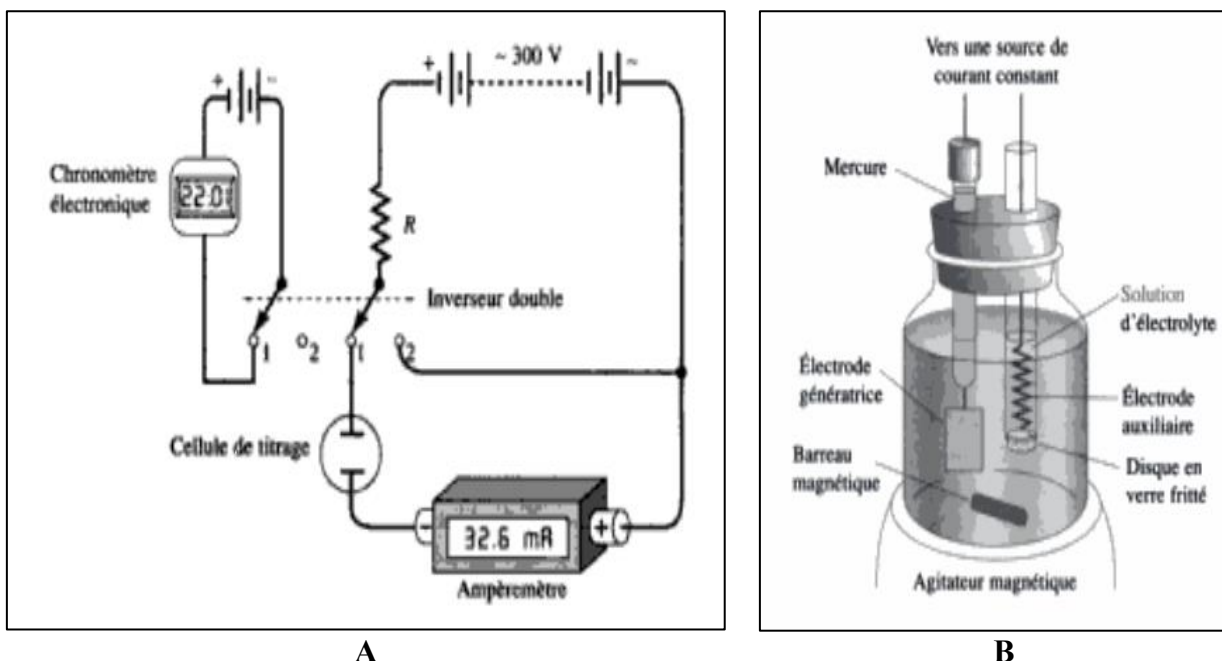


Figure 33. A) schéma d'un appareil de titrage coulométrique, B) cellule de titrage coulométrique

Le titrage coulométrique est analogue au titrage volumétrique conventionnel:

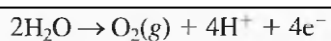
- Le courant constant d'intensité connue joue le même rôle que la solution étalon.
- Le chronomètre électronique et l'interrupteur correspondent respectivement à la burette et à son robinet.

Exemple: le titrage coulométrique du Fe(II) à une anode de platine:

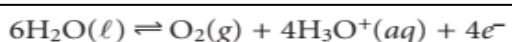
Au début du titrage, la seule réaction anodique est:



Au fur et à mesure de la diminution de la concentration en Fe(II), le potentiel de l'électrode de travail se déplace vers des valeurs plus positives jusqu'à ce qu'une autre réaction d'oxydation puisse fournir le courant nécessaire. Dans ce cas, le potentiel augmente à un niveau auquel l'oxydation de H₂O se produit:

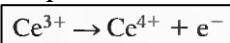


ou



Le courant dû à l'oxydation de H_3O^+ ne contribue pas à l'oxydation de Fe^{2+} , l'efficacité en courant est inférieure à 100% et la quantité d'électricité requise pour terminer l'oxydation du Fe(II) sera donc supérieure à la valeur théorique.

On évite cette perte d'efficacité du courant en ajoutant le cérium(III) en excès à la solution analytique; puisque c'est la première espèce à être oxydée lorsque le potentiel de l'électrode de travail devient plus positif:



Sous agitation, le cérium (IV) formé oxyde instantanément une quantité équivalente de Fe(II) (il réagit avec tout Fe^{2+} disponible):

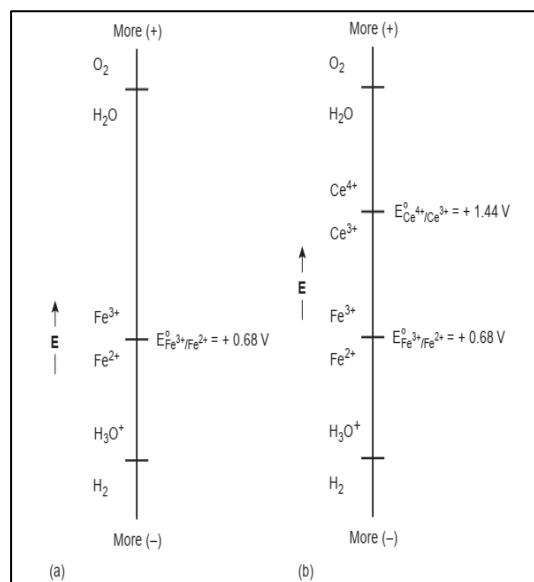


Figure 34. Diagrammes en échelle pour l'analyse coulométrique à courant contrôlé de Fe^{2+} (a) sans addition de Ce^{3+} et (b) avec l'ajout de Ce^{3+} .

L'oxydation électrochimique du Fe(II) procède avec une efficacité de 100%, bien qu'il n'y ait qu'une fraction de cette espèce qui soit directement oxydée à la surface de l'électrode. De plus, puisque la concentration de Ce^{3+} reste à son niveau initial (en excès), le potentiel de l'électrode de travail reste constant tant que du Fe^{2+} est présent. Cela empêche d'autres réactions d'oxydation, telles que celle de H_2O , d'interférer avec l'analyse.

Une espèce comme le Ce^{3+} utilisée pour maintenir une efficacité de courant de 100%, est appelée **un médiateur**.

Points de fin de titrage coulométriques

Les divers points de fin de titrage décrits aux méthodes volumétriques s'appliquent également aux titrages coulométriques. Une réaction entre un analyte et un médiateur (l'exemple précédent), est identique à celle rencontrée dans un titrage rédox.

Exemple

- Utilisation de l'indicateur d'oxydo-réduction (la phénanthroline 1.10) ou de la potentiométrie pour le titrage du Fe(II) .
- Utilisation d'un indicateur d'adsorption dans le titrage coulométrique de l'ion chlorure par des ions argent électrogénérés.

Calcul de la concentration

$$N = \left(\frac{i}{nF} \right) (t_e)$$

$$N = (M_{\text{base}})(V_{\text{base}})$$

Cette équation est comparable avec la relation entre les moles d'acide fort, N , titré avec une base forte de concentration connue:

- Le titrant dans un titrage conventionnel est remplacé dans un titrage coulométrique par une source à courant constant,
- Le courant est analogue à la molarité du titrant,
- Le temps nécessaire à une électrolyse exhaustive remplace le volume de titrant.

Avantages

Le titrage coulométrique offre plusieurs avantages significatifs sur la volumétrie conventionnelle:

- l'élimination de tous les problèmes associés à la préparation, à l'étalonnage et à la conservation des solutions étalons, Exemple: limite l'utilisation des réactifs tels que le chlore, le brome et l'ion titane (III) suite à leur instabilité en solution aqueuse, par contre leur utilisation en coulométrie est très aisée.
- parfaitement adaptées au titrage de faibles quantités d'analyte: facilité de produire des quantités minimales très exactes de réactif par simple choix du courant, contrairement à l'utilisation de solutions très diluées et la mesure exacte de très petits volumes.
- une seule source de courant constant peut fournir toute une gamme de réactifs utilisables pour des titrages par précipitation, complexation, neutralisation ou oxydo-réduction.
- plus facilement automatisée car c'est plus simple de contrôler un courant qu'un écoulement de liquide.

De plus, si on la compare à la coulométrie potentiostatique, elle offre:

- L'analyse est plus rapide car le courant ne diminue pas avec le temps: un temps d'analyse typique est inférieur à 10 min, contre 30 à 60 min pour la coulométrie à potentiel contrôlé.
- puisque le courant est constant, l'intégration de la courbe temps-courant n'est pas nécessaire et la charge totale est simplement le produit du courant et du temps.
- le médiateur la rend plus polyvalente : l'oxydation ou la réduction directe d'une protéine par coulométrie à potentiel contrôlé est difficile si son site redox actif est profond dans sa structure. L'analyse coulométrique à courant contrôlé de la protéine est toutefois rendue possible en couplant son oxydation ou sa réduction à un médiateur réduit ou oxydé au niveau de l'électrode de travail.

Utilisations

1. La méthode de Karl Fischer: Elle permet de mesurer des concentrations en eau de l'ordre du milligramme par litre dans des substances telles que le beurre, le sucre, le fromage, le papier et le pétrole.



On utilise assez de réactif afin de consommer l'eau intégralement. À ce point du titrage, le courant approche alors zéro et il est alors possible de relier la quantité de réactif utilisé à la quantité d'eau dans le système par stœchiométrie (une molécule d'eau réagit avec une molécule de diiode).

2. Des titrages coulométriques sont développés pour tous les types de réactions volumétriques, à l'image de la production du OH⁻ ou H⁺ pour doser un acide ou une base :

Tableau 10. principaux titrages coulométriques impliquant des réactions de neutralisation, de précipitation et de formation de complexes

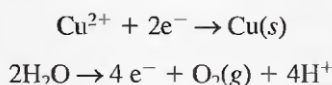
Espèce dosée	Réaction à l'électrode génératrice	Réaction analytique secondaire
Acides	$2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{OH}^- + \text{H}_2(\text{g})$	$\text{OH}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$
Bases	$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$	$\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$
Cl^- , Br^- , I^-	$\text{Ag} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{e}^-$	$\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AgCl}(\text{s})$, etc.
Mercaptans	$\text{Ag} \rightleftharpoons \text{Ag}^+$	$\text{Ag}^+ + \text{RSH} \rightleftharpoons \text{AgSR}(\text{s}) + \text{H}^+$
Cl^- , Br^- , I^-	$2 \text{Hg} \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+} + 2 \text{e}^-$	$\text{Hg}_2^{2+} + 2 \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})$, etc.
Zn^{2+}	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	$3 \text{Zn}^{2+} + 2 \text{K}^+ + 2 \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} \rightleftharpoons \text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2(\text{s})$
Ca^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+}	Voir équation 20-9.	$\text{HY}^{3-} + \text{Cd}^{2+} \rightleftharpoons \text{CaY}^{2-} + \text{H}^+$, etc.

Tableau 11. principaux titrages coulométriques impliquant des réactions d'oxydoréductions

Réactif	Réaction à l'électrode génératrice	Substance dosée
Br_2	$2 \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{Br}_2 + 2 \text{e}^-$	As(III), Sb(III), U(IV), Ti(I), I^- , SCN^- , NH_3 , N_2H_4 , NH_2OH , phénol, aniline, gaz moutarde, mercaptans, hydroxy-8-quinoléine, oléfines
Cl_2	$2 \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Cl}_2 + 2 \text{e}^-$	As(III), I^- , styrène, acides gras
I_2	$2 \text{I}^- \rightleftharpoons \text{I}_2 + 2 \text{e}^-$	As(III), Sb(III), $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, H_2S , acide ascorbique
Ce^{4+}	$\text{Ce}^{3+} \rightleftharpoons \text{Ce}^{4+} + \text{e}^-$	Fe(II), Ti(III), U(IV), As(III), I^- , $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$
Mn^{3+}	$\text{Mn}^{2+} \rightleftharpoons \text{Mn}^{3+} + \text{e}^-$	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, Fe(II), As(III)
Ag^{2+}	$\text{Ag}^+ \rightleftharpoons \text{Ag}^{2+} + \text{e}^-$	Ce(III), V(IV), $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, As(III)
Fe^{2+}	$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	Cr(VI), Mn(VII), V(V), Ce(IV)
Ti^{3+}	$\text{TiO}^{2+} + 2 \text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ti}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	Fe(III), V(V), Ce(IV), U(VI)
CuCl_3^{2-}	$\text{Cu}^{2+} + 3 \text{Cl}^- + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{CuCl}_3^{2-}$	V(V), Cr(VI), IO_3^-
U^{4+}	$\text{UO}_2^{2+} + 4 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{U}^{4+} + 2 \text{H}_2\text{O}$	Cr(VI), Ce(IV)

Exemple d'utilisation de la coulométrie

On utilise un courant constant de - 0.800 A pour déposer du cuivre à la cathode d'une cellule d'électrolyse et former de l'oxygène à son anode. Calculez la masse en grammes de chaque produit formé en 15.2 min. en admettant qu'aucune autre réaction n'est impliquée. Les deux demi-réactions sont



Solution

- 1 mol de cuivre équivaut à 2 mol d'électrons tandis que 1 mol d'oxygène correspond à 4 mol d'électrons.

$$Q = 0,800 \text{ A} \times 15,2 \text{ min} \times 60 \text{ s/min} = 729.6 \text{ A} \cdot \text{s} = 729.6 \text{ C}$$

- Le nombre de faradays = $\frac{729.6}{96485} = 7,56 \cdot 10^{-3} \text{ F}$
- 1 F correspond à 1 mol d'électrons, donc $7,56 \cdot 10^{-3} \text{ F}$ donne $7,56 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ d'électrons

Les masses de Cu et O_2 :

- Le cuivre:

1 mol Cu $\rightarrow$ 2 mol e-	1 mol Cu $\rightarrow$ 63.55 g (masse molaire)
X $\rightarrow$ 7.56×10^{-3} mol e-	X trouvé $\rightarrow$ Y

$$\text{masse de Cu:} = 7.56 \times 10^{-3} \text{ mol e}^- \times \frac{1 \text{ mol Cu}}{2 \text{ mol e}^-} \times \frac{63,55 \text{ g Cu}}{1 \text{ mol Cu}} = 0.240 \text{ g Cu}$$

- l'oxygène:

1 mol O ₂ → 4 mol e ⁻ X → 7.56 x 10 ⁻³ mol e ⁻	1 mol O ₂ → 32 g (masse molaire) X trouvé → Y
---	---

$$\text{masse de O}_2 = 7.56 \times 10^{-3} \text{ mol e}^- \times \frac{1 \text{ mol O}_2}{4 \text{ mol e}^-} \times \frac{32 \text{ g O}_2}{1 \text{ mol O}_2} = 0.0605 \text{ g O}_2$$

Chapitre III : Spectroscopie atomique

La spectroscopie atomique s'applique à l'analyse qualitative et quantitative d'environ 70 éléments. Sa sensibilité couvre un domaine qui s'étend du ppm au ppb. Sa rapidité, sa simplicité, sa sélectivité exceptionnellement élevée et le coût modéré de son appareillage constituent autant d'atouts supplémentaires de la méthode.

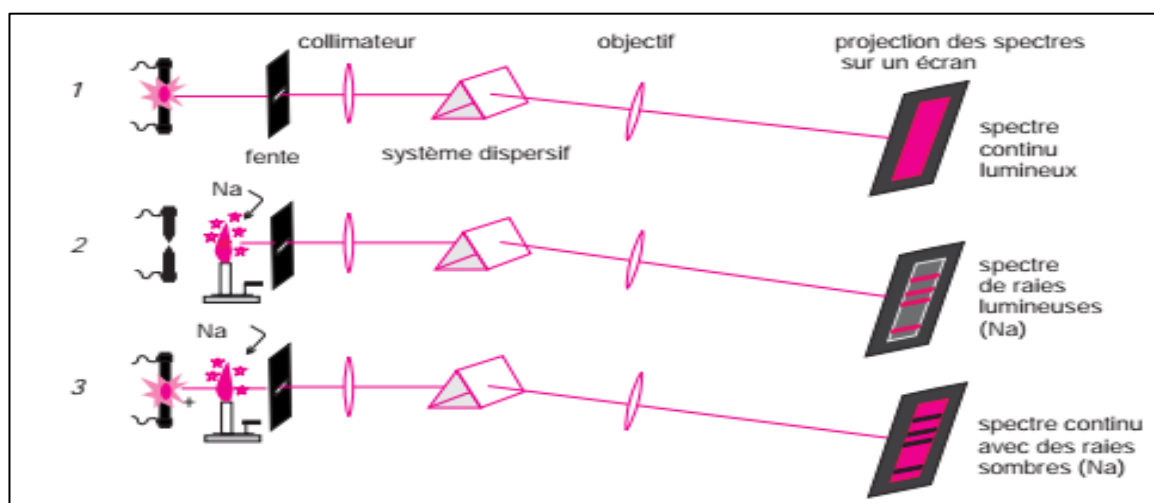
Le dosage spectroscopique d'espèces atomiques ne peut s'effectuer que dans un milieu gazeux pour que les atomes individuels (ou quelques ions monoatomiques tels que Fe^+ , Mg^+ ou Al^+) soient bien séparés les uns des autres. Il s'ensuit que la première étape est *l'atomisation*, un processus par lequel l'échantillon est volatilisé et décomposé de manière à obtenir un gaz atomique. Les échantillons atomisés peuvent donner des spectres d'absorption, d'émission ou de fluorescence.

On s'intéresse dans ce chapitre aux techniques d'absorption et d'émission utilisant la manière la plus communément employée pour atomiser les échantillons: l'atomisation de flamme. Ces deux techniques sont: *la spectroscopie d'absorption atomique* (SAA) et *la spectroscopie d'émission de flamme* (SEF) "*photométrie de flamme*".

III.1. Généralités

III.1.1. Principe: L'expérience de Kirchhoff

Elle montre que les gaz incandescents absorbent aux mêmes longueurs d'onde que celles qu'ils peuvent émettre:



On remarque que :

1. Lorsqu'on disperse la lumière d'un arc électrique (source de lumière blanche), avec un prisme, on obtient un spectre continu.
2. Si on substitue à la source précédente un bec Bunsen dans lequel on projette un peu de chlorure de sodium, on obtient le spectre d'émission de cet élément formé de raies dont le doublet jaune bien connu et situé à 589 nm; c'est *l'émission de flamme*.
3. Si on associe sur le même trajet optique l'arc électrique puis la flamme du bec Bunsen, on obtient un spectre contraire à la figure précédente, avec des raies sombres à l'endroit des raies d'émission du sodium.

Ce « renversement des raies » résulte de la présence dans la flamme d'une large proportion d'atomes de sodium restés à l'état fondamental qui absorbent les mêmes fréquences que les atomes de sodium excités émettent. C'est une manifestation de *l'absorption atomique*.

1. L'Absorption atomique: est le phénomène observé lorsqu'un atome à l'état fondamental absorbe un rayonnement électromagnétique à une longueur d'onde spécifique et passe à un état excité. Il en résulte un spectre de raies noires sur fond clair (Spectre d'absorption).

2. L'émission atomique: est le phénomène observé lorsqu'un rayonnement électromagnétique est émis par des atomes ou des ions excités qui retournent à l'état fondamental. Il en résulte un spectre de raies claires sur fond noir (Spectre d'émission).



Figure 35. Phénomènes d'absorption et d'émission.

III.1.2. Les spectres atomiques

Chaque transition atomique correspond à une émission ou une absorption d'énergie, répartie sur un intervalle très étroit de longueur d'onde, ce qui correspond à la largeur naturelle de la raie. Les spectres d'émission et d'absorption atomique ne peuvent être constitués que d'un nombre limité de pics étroits, ou raies.

a) Spectre d'émission:

Ces raies sont émises lorsqu'on chauffe le sodium gazeux dans une flamme (2000 à 3000°C), ce qui fait passer l'électron périphérique de l'orbitale 3s (état fondamental) aux orbitales 3p, 4p ou 5p (états excités).

La relaxation de l'atome excité vers l'état fondamental libère de l'énergie sous forme d'un photon de rayonnement visible ou ultraviolet. (à 590, 330 ou 285 nm).

Le diagramme partiel des niveaux d'énergie du sodium atomique qui montre d'où proviennent trois de ses raies d'émission les plus importantes.

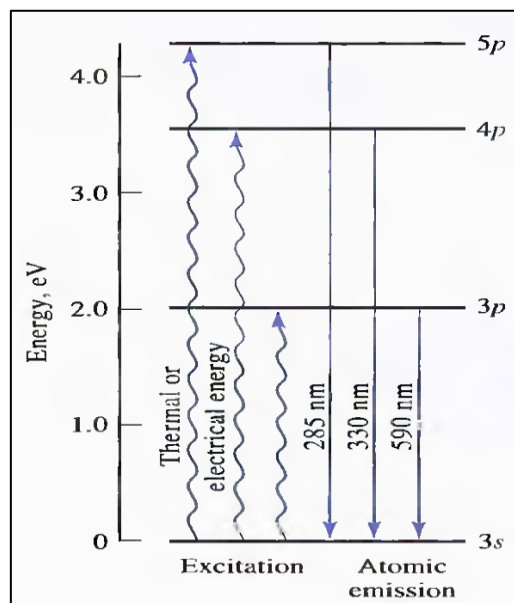


Figure 36. Origine des trois raies d'émission du sodium.

b) Spectre d'absorption:

L'absorption de rayonnement à 285. 331 et 590 nm excite le seul électron périphérique du sodium de son niveau d'énergie fondamental 3s, respectivement vers les orbitales 3p, 4p ou 5p.

La relaxation des atomes excités vers l'état fondamental s'accompagne d'un transfert de leur excès d'énergie à d'autres atomes ou molécules du milieu.

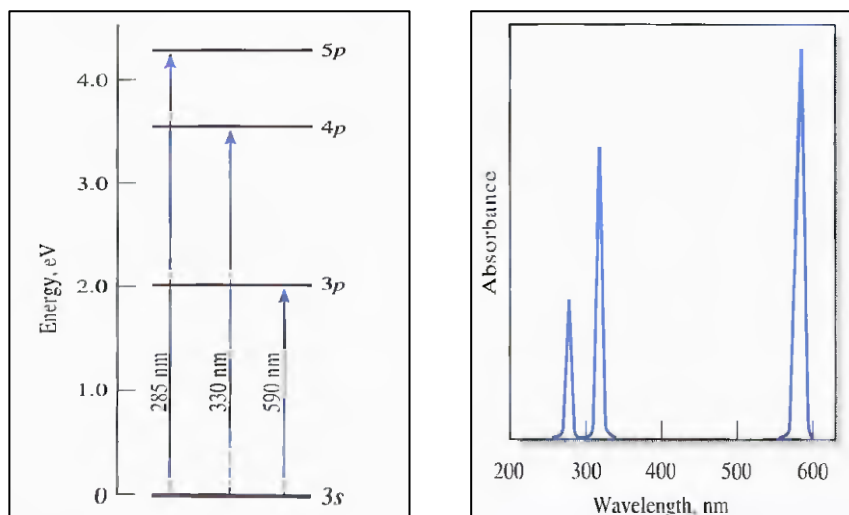


Figure 37. a) Spectre d'absorption partiel de la vapeur de sodium b) transitions électroniques responsables des raies de (a).

L'origine de ces pics est indiquée sur le diagramme énergétique partiel de la figure 37.

Substance introduite dans la flamme	Observation de la flamme à l'œil nu	Observation de la flamme au spectroscopie : obtention de spectres d'émission atomique
Sel de sodium Na		
Sel de lithium Li		
Sel de strontium Sr		
Sel de calcium Ca		
Sel de cuivre Cu		

Figure 38. exemples des couleurs des flammes et spectres d'émission atomique de quelques sels.

III.1.3. Effet de la température sur un élément

On conclut d'après l'expérience précédemment décrite, que la flamme provoque les transitions de l'atome de sodium. La loi de répartition de Maxwell-Boltzmann permet de calculer l'effet de la température sur chaque transition:

$$\frac{N_e}{N_0} = g \cdot \exp \left[-\frac{\Delta E}{kT} \right]$$

N_0 : le nombre d'atomes à l'état fondamental et N_e : celui à l'état excité,

T : température absolue en kelvins

g : rapport des poids statistiques des états e et 0 de l'élément considéré (nombre entier)

ΔE : écart d'énergie (joules) entre les deux populations concernées e et 0 .

k : constante de Boltzmann ($k = R/N = 1,38 \times 10^{-23}$ J/K)

Si ΔE est exprimé en eV et non en joules, la relation devient :

$$\frac{N_e}{N_0} = g \cdot \exp \left[-11\,600 \frac{\Delta E}{T} \right]$$

III.1.3.1. Les spectres d'émission et d'absorption sont affectés par la température de flamme

- L'élévation de la température a tendance à augmenter la population d'atomes dans la flamme, et donc la sensibilité.
- Elle détermine également le taux d'atomes excités: La Saa dépend du nombre de N_0 (basse T°) et SEF dépend de N_e (haute T°).

Exemple: Dans une flamme acétylène-air, le rapport entre les nombres d'atomes de magnésium excités et non excités est estimé à 10^{-8} , pour devenir 10^{-6} dans une flamme acétylène-oxygène, dont la température est plus élevée de quelque 700°C .

Tableau 12. Rapport N_e/N_0 pour quelques éléments à différentes températures.

Élément	$\lambda(\text{nm})$	$E(\text{eV})$	g	2 000 K	3 000 K	4 000 K
Na	589	2,1	2	$1,0 \times 10^{-5}$	$6,0 \times 10^{-4}$	$4,5 \times 10^{-3}$
Ca	423	2,93	3	$1,2 \times 10^{-7}$	$3,6 \times 10^{-5}$	$6,1 \times 10^{-4}$
Cu	325	3,82	2	$4,8 \times 10^{-10}$	$7,3 \times 10^{-7}$	$3,1 \times 10^{-5}$
Zn	214	5,79	3	$7,3 \times 10^{-15}$	$5,7 \times 10^{-10}$	$1,5 \times 10^{-7}$

"Le contrôle de la température est donc très important, surtout en émission".

Remarque: La largeur des raies dépend de la température; elle passe de 10^{-5} nm dans les conditions idéales à environ 0,002 nm à 3000 K.

III.1.3.2. Ionisation dans les flammes

Tous les éléments peuvent s'ioniser dans une flamme, produisant ainsi un mélange d'atomes, d'ions et d'électrons dans un milieu à très haute température. Un équilibre de mélange s'établit dans le cône interne de la flamme dont la position dépend non seulement de la concentration totale en analyte et des e- produits par tous les éléments présents, mais surtout de la température de la flamme.

Exemple: lorsqu'un échantillon contenant du baryum est atomisé: $\text{Ba} \rightleftharpoons \text{Ba}^+ + e^-$

A la température la plus chaude ($>3000\text{K}$), près de la moitié du baryum peut être présente sous forme ionique, sachant que les spectres de Ba et de Ba^+ sont totalement différents l'un de

l'autre, d'où la coexistence de deux spectres d'émission. On comprend alors que le contrôle de la température de flamme régit le sens de l'équilibre d l'équation.

III.1.4. L'atomisation

Ce processus qui convertit un échantillon en vapeur atomique, constitue de loin l'étape la plus critique puisque son efficacité et sa reproductibilité déterminent dans une large mesure la sensibilité, la précision et l'exactitude de la méthode.

En atomisation de flamme, la solution de l'analyte usuellement aqueuse est *nébulisée* (pulvérisée sous forme d'un fin brouillard) en *aérosol*, et amenée dans la flamme dans le flux de carburant ou de comburant gazeux. Le spectres d'émission et d'absorption se forment dans le milieu gazeux très chaud qui constitue la flamme.

Remarque: L'aérosol est la suspension de particules liquides finement dispersées dans un gaz.

Lorsqu'un échantillon nébulisé est amené dans la flamme:

- 1- le solvant s'évapore dans la zone de combustion primaire située juste au-dessus du brûleur; il résulte des particules solides finement divisées,
- 2- ces particules sont amenées dans la zone centrale la plus chaude de la flamme appelée *la région interzonale*, où les atomes et les ions monoatomiques se transforment à l'état gazeux à partir des particules solides. C'est également la région de l'excitation induisant l'émission atomique.
- 3- Enfin, les atomes et les ions atteignent la partie externe de la flamme; *zone de combustion secondaire*, où une oxydation peut intervenir avant que les produits d'atomisation ne se dispersent dans l'atmosphère.

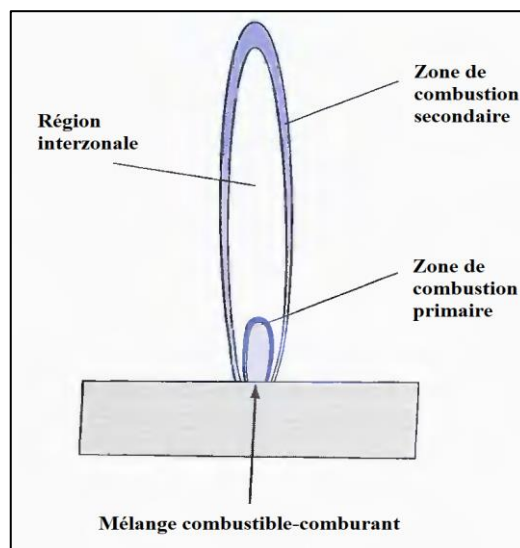


Figure 39. Structure d'une flamme.

III.1.4.1. Les atomiseurs de flamme

Le type courant de ce nébuliseur pneumatique est à tubes concentriques, dans lequel un courant de gaz (le comburant) à haute pression qui s'écoule à grande vitesse autour de l'orifice du capillaire, aspire l'échantillon liquide et le disperse en fines gouttelettes de diverses tailles qui seront amenées dans la flamme; c'est le transport par aspiration.

On emploie également des nébuliseurs à flux croisés où le gaz à haute pression s'écoule perpendiculairement à l'orifice du capillaire, tandis que le liquide est souvent pompé à travers le capillaire. Dans la plus part des atomiseurs, l'aérosol est mélangé au comburant avant de se combiner au combustible.

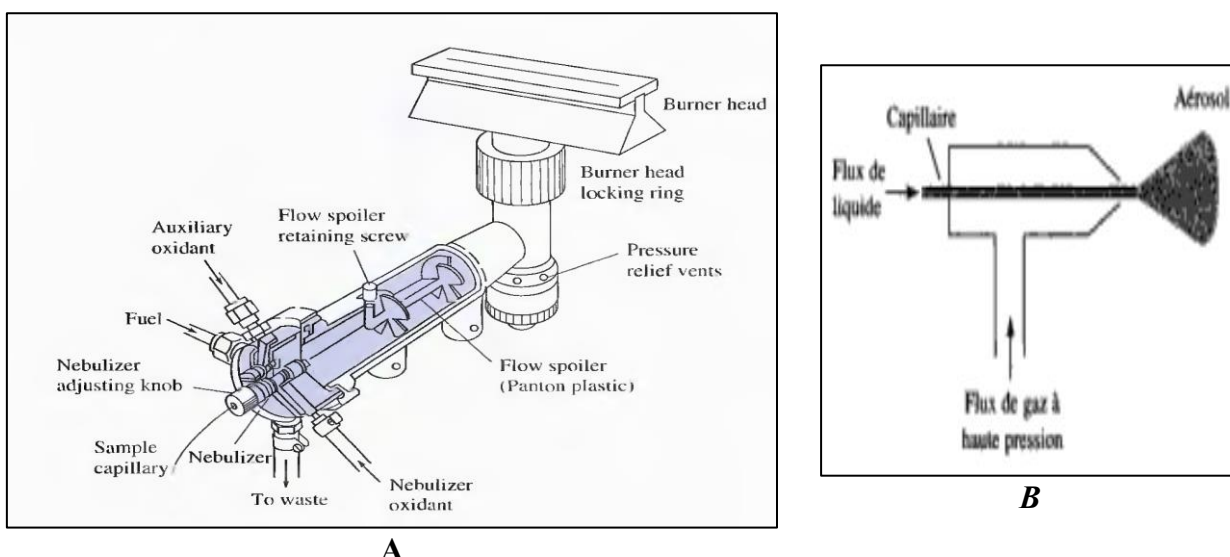


Figure 40. A) Brûleur à flux laminaire B) nébuliseur à tubes concentriques

III.1.4.2. Le brûleur à flux laminaire

L'aérosol est mélangé avec le carburant et traverse une série de chicanes qui ne laissent passer que les gouttelettes les plus fines, alors que l'autre partie de l'échantillon est évacuée. L'aérosol, le comburant et le carburant pénètrent alors dans un brûleur à fente qui donne une flamme large relativement stable de 5 à 10 cm, et un trajet assez long, ce qui améliore la sensibilité et la reproductibilité.

III.1.4.3. choix du comburant/combustible

Le tableau ci-dessous donne les combustibles et les comburants courants employés en spectroscopie de flamme et le domaine approximatif de températures obtenu pour chacun de ces mélanges. On choisit les combustibles et les comburants en fonctions des températures correspondant à l'excitation des analytes (les spectres utilisables).

Tableau 13. Types de flammes utilisés en spectroscopie atomique

Combustible et comburant	Temperature, °C
*Gas/Air	1700–1900
*Gas/O ₂	2700–2800
H ₂ /air	2000–2100
H ₂ /O ₂	2500–2700
*C ₂ H ₂ /air	2100–2400
*C ₂ H ₂ /O ₂	3050–3150
†C ₂ H ₂ /N ₂ O	2600–2800
*Propane or natural gas	
†Acetylene	

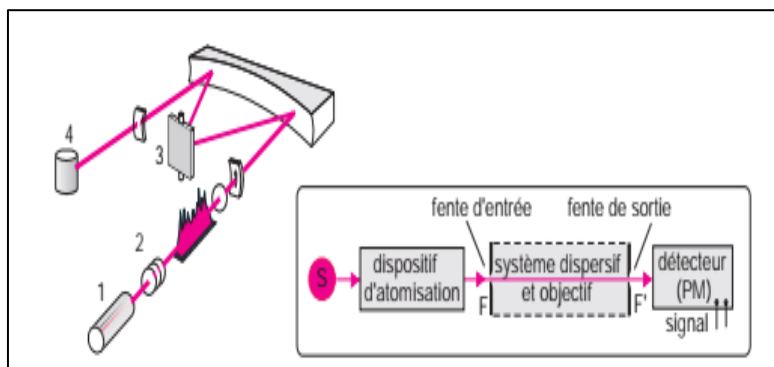
III.1.5. Dosages par SAA ou par SEF

Le dosage des éléments par ces méthodes implique que l'on puisse relier leur concentration à l'intensité de l'absorption ou de l'émission lumineuse correspondante. Les méthodes font appel aux protocoles classiques avec établissement d'une courbe d'étalonnage à partir de solutions synthétiques de concentration croissante en analyte.

III.2. Spectroscopie d'absorption atomique SAA

III.2.1. Instrumentation de base

Un appareil d'absorption atomique comprend les mêmes composantes de base qu'un appareil d'absorption moléculaire: une source, un réservoir contenant l'échantillon (dans ce cas, une flamme), un sélecteur de longueur d'onde et un dispositif de détection et d'affichage. Le modèle de base de type monofaisceau comporte quatre parties principales:



- 1: source (lampe spectrale)
- 2: flamme du brûleur
- 3: monochromateur à réseau
- 4: détecteur (photomultiplicateur).

Figure 41. Les diverses parties d'un appareil commercial d'absorption atomique monofaisceau.

III.2.2. Spécificité de la source

Contrairement à la source du *spectre continu* de lumière donnant un rapport I/I_0 toujours proche de 1, difficile à déterminer avec précision, car les raies d'absorption sont très fines (1×10^{-3} nm), les sources à *spectres de raies* émettent les seules radiations que l'élément est capable d'absorber, le rapport I/I_0 pourra donc être beaucoup plus petit que 1.

Les plus utilisés sont les lampes à cathode creuse: les raies intenses émises par ces lampes dépendent de l'élément constituant la cathode ayant la même nature que l'élément dosé (pour un élément tel le plomb, la cathode devra contenir du plomb). Il existe près d'une centaine de lampes différentes constituées d'éléments purs mais aussi des lampes multiéléments.

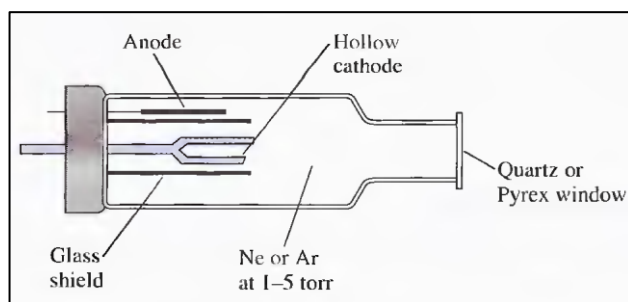


Figure 42. Schéma d'une lampe à cathode creuse.

III.2.3. Fonctionnement

1. Pour un dispositif à monofaisceau, le faisceau lumineux issu de la source (1) traverse la flamme (2) dans laquelle l'élément se trouve porté à l'état atomique, avant d'être focalisé sur la fente d'entrée d'un monochromateur (3) qui sélectionne un intervalle très étroit de longueurs d'onde. Le trajet optique se termine sur la fenêtre d'entrée du détecteur (4):

- Si l'élément n'est pas présent dans la flamme, le détecteur reçoit toute l'intensité lumineuse I_0 émise par la source dans l'intervalle de longueur d'onde sélectionné.
- En revanche, si l'élément est présent, l'intensité reçue I est moindre.

2. Pour un dispositif à double faisceau, le rayonnement est dédoublé en deux faisceaux dont l'un traverse la flamme et l'autre la contourne. Après leur recentrement en amont du monochromateur et détecteur, la valeur de l'absorbance est obtenue en calculant le rapport du signal de la référence et de l'échantillon.

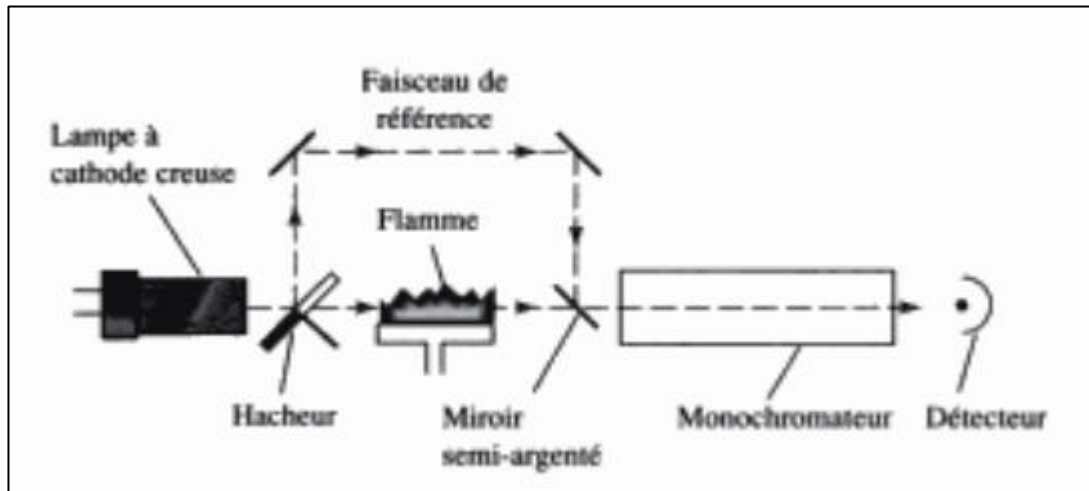


Figure 43. trajets optiques dans un SAA à double faisceau.

III.2.4. Dosage par SAA

L'absorbance de l'élément dans la flamme dépend du nombre d'atomes N_0 restés à l'état fondamental sur le trajet optique. L'appareil affiche l'absorbance en faisant le rapport des intensités transmises en l'absence, puis en présence de l'échantillon.

On procède par des mesures comparatives avec des solutions d'étalonnage qui correspondent au mieux à l'échantillon:

$$A = k \cdot c$$

A , absorbance ; c , concentration de l'élément ; k , coefficient propre à chaque élément pour la longueur d'onde choisie.

- La linéarité n'est effective que pour les concentrations faibles (typiquement en dessous de 3 ppm), pour les milieux où l'effet de matrice est négligeable.
- Pour rectifier les écarts de la linéarité, plus fréquents que l'absorption moléculaire, on emploie souvent, deux étalons, avec un étalonnage pour chaque analyse effectuée.

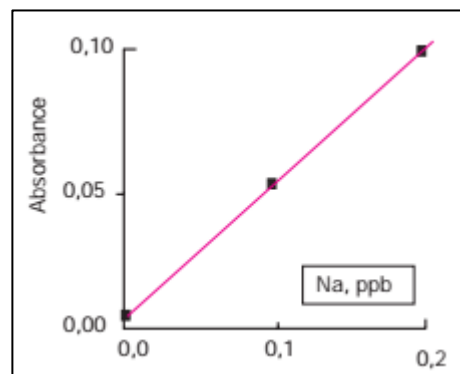


Figure 44. Droite d'étalonnage en absorption atomique. pour le dosage du sodium à des concentrations sub ppb

III.2.5. Utilisations

La SAA est une méthode sensible qui permet de doser (Analyse quantitative) plus de 60 éléments, comme elle s'applique bien à des analyses de routine.

Zones de la flamme pour les mesures quantitatives:

La partie de la flamme à utiliser diffère d'un élément à l'autre.

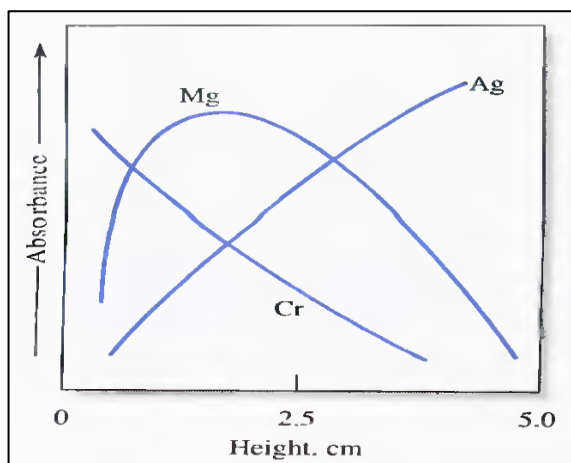


Figure 45. L'absorbance de trois éléments en fonction de la distance comptée à partir de l'orifice du brûleur.

- Pour le magnésium et l'argent, l'augmentation initiale de l'absorbance est due à l'augmentation de la concentration des atomes dans le trajet optique suite à une exposition plus longue à la chaleur.
 - L'absorbance du magnésium atteint son maximum près du centre de la flamme et chute ensuite par suite de la formation d'oxyde de magnésium.
 - Cet effet ne s'observe pas pour l'argent parce que cet élément est beaucoup plus résistant à l'oxydation.
- Pour le chrome, le maximum d'absorbance se situe juste au-dessus de l'orifice du brûleur, et la formation d'oxyde commence dès l'atomisation.

La position de la flamme par rapport au trajet optique est réglée pour obtenir l'absorbance la plus élevée, et doit être exactement conservée de l'étalonnage à l'analyse.

III.3. spectroscopie d'émission de flamme SEF

III.3.1. Appareillage et fonctionnement

La conception des appareils d'émission de flamme est semblable à celle des appareils d'absorption de flamme ; à l'exception de la source de lumière qui n'est pas nécessaire en spectroscopie d'émission. Cependant, dans le cas de l'émission, c'est la flamme qui sert de source de rayonnement, il ne faut donc ni lampe à cathode creuse, ni modulateur de faisceau.

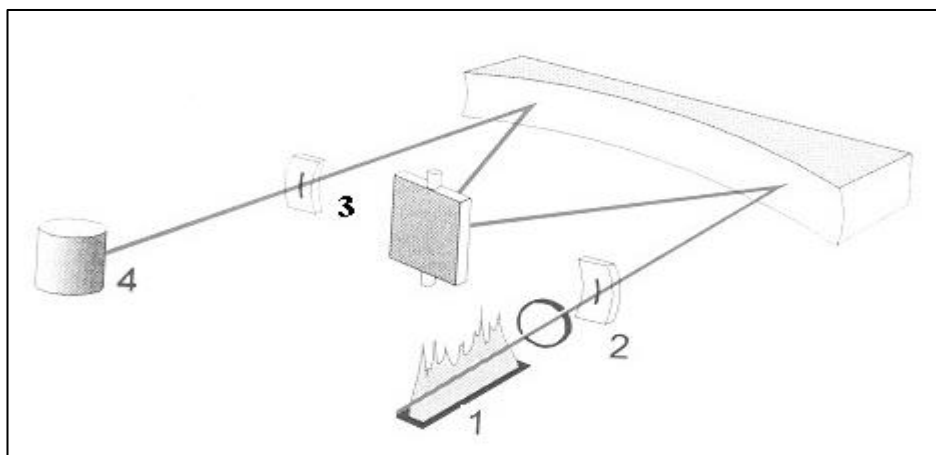


Figure 46. schéma d'un spectrophotomètre d'émission à flamme.

Les mesures par photométrie de flamme sont effectuées:

- soit à partir des spectromètres d'absorption atomique à brûleur utilisés source éteinte,
- soit à partir d'appareils plus simples propres à l'émission atomique: photomètres de flamme, qui sont capables de faire des mesures sur cinq ou six éléments seulement.

III.3.1.1. La flamme

L'émission atomique nécessite un moyen de convertir un analyte sous forme solide, liquide ou en solution en un atome gazeux libre. La même source d'énergie thermique sert généralement de source d'excitation.

III.3.1.2. Monochromateur:

En SEF, on utilise souvent un simple filtre coloré interchangeable (ou monochromateur), qui balaye les différentes lignes d'émission en séquence :

- Habituellement, les longueurs d'onde à utiliser sont définies par l'utilisateur dans un programme informatique, et le monochromateur oscille rapidement d'une longueur d'onde à la suivante, en isolant une seule à la fois sur une seule fente de sortie.
- Alternativement, les monochromateurs peuvent balayer une gamme de longueurs d'onde.

III.3.1.3. Détecteur

Le rayonnement isolé est converti en signaux électriques par un seul transducteur, plusieurs transducteurs ou un détecteur matriciel. Les signaux électriques sont ensuite traités et fournis en entrée au système informatique.

III.3.1.4. Systèmes informatiques et logiciels

Les spectromètres commerciaux sont désormais livrés avec des ordinateurs et des logiciels puissants, qui peuvent aider à la sélection de la longueur d'onde et à l'étalonnage.

III.3.2. Fonctionnement

III.3.2.1. La préparation de l'échantillon

La flamme convient le mieux à l'analyse d'échantillons sous forme de solution et de liquide. Les solides sont d'abord mis en solution, bien que leur analyse par insertion directe dans la flamme soit possible.

III.3.2.2. Sélection de la longueur d'onde et de la largeur de la fente :

Le choix de la longueur d'onde est dicté par le besoin de sensibilité et l'absence d'interférence due aux raies d'émission des autres constituants de l'échantillon. Des largeurs de fente plus étroites offrent une meilleure résolution :

Exemple: une analyse de Ni utilisant la raie d'émission atomique à 349,30 nm est compliquée par la raie d'émission atomique de Fe à 349,06 nm.

III.3.2.3. Excitation :

On utilise une flamme pour l'excitation, les spectres ainsi formés sont simples au point que l'on peut facilement isoler la raie d'émission choisie.

Certains modèles perfectionnés disposent de deux cellules de mesure, ce qui permet de comparer l'intensité lumineuse émise avec celle d'une solution de référence, facilitant de ce fait le calcul des concentrations.

III.3.3. Dosage

Pour une population de N^* atomes excités, l'émission lumineuse I_e est :

$$I = kN^*$$

Comme N^* est proportionnel à la concentration de l'élément dans la partie chaude de l'appareil (Si la source d'émission est en équilibre thermique), l'intensité lumineuse émise I_e , est elle-même proportionnelle à la concentration C "la population totale d'atomes d'analyte, N , à travers la distribution de Boltzmann" :

$$I_e = K \cdot c$$

Cette formule n'est valable ici encore que pour les faibles concentrations et en l'absence d'auto-absorption ou d'ionisation.

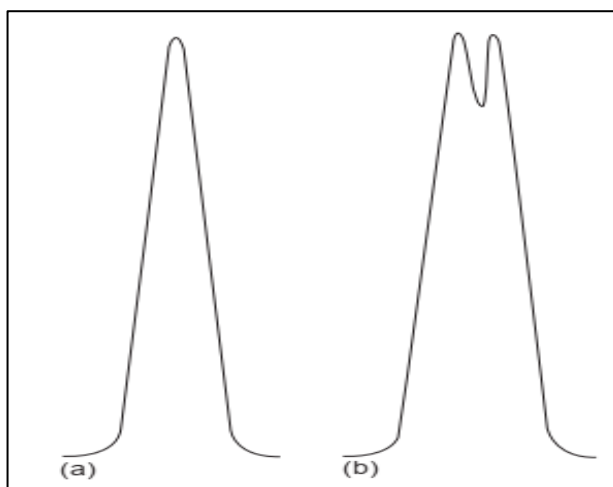


Figure 47. Ligne d'émission atomique à (a) une faible concentration d'analyte et (b) une concentration élevée d'analyte montrant l'effet de l'auto-absorption.

Comme précédemment, la mise au point d'un dosage par émission de flamme exige un étalonnage de l'appareil avec une gamme de standards.

La limite de linéarité de la réponse est vite atteinte, ce qui impose de travailler avec des solutions faiblement concentrées (10 à 100 ppm).

III.3.4. Applications

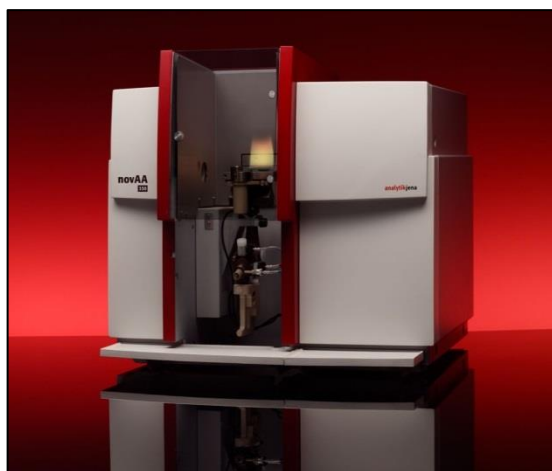
La spectroscopie atomique incluant la SEF, est à la fois qualitative et quantitative. Elle est largement utilisée pour:

- les dosages de routine des métaux alcalins et alcalino-terreux (ex. calcium dans le lait...).
- déterminer les traces de métaux dans les échantillons environnementaux, tels que l'eau potable, les eaux usées et les nappes phréatiques.
- déterminer les traces de métaux dans les denrées alimentaires, dans les matériaux biologiques et dans le contrôle de qualité industriel.
- dans certains laboratoires cliniques pour déterminer le Na et le K.
- en *Analyse multi-élémentaire*, il est possible d'analyser trois ou quatre analytes par minute (très utile dans l'identification des sources de pollution).

La SEF plus particulièrement, a trouvé de nombreuses applications en analyse élémentaire, et est principalement utilisée pour le dosage du sodium, du potassium, du lithium et du calcium, notamment dans les fluides et les tissus biologiques.

La méthode est également utilisée en analyse qualitative ; l'identification des éléments présents est basée sur la mesure des longueurs d'onde des pics, qui sont spécifiques à chaque élément.

III.3.5. Comparaison entre SAA et SEF



A



B

Figure 48. A) spectrophotomètre d'absorption atomique "SAA", B) spectrophotomètre à flamme "SEF".

Tableau 14. Comparaison des limites de détection pour divers éléments par les méthodes d'absorption atomique de flamme et d'émission atomique de flamme *

Émission de flamme plus sensible	Sensibilité similaire	Absorption de flamme plus sensible
Al, Ba, Ca, Eu, Ga, Ho, In, K, La, Li, Lu, Na, Nd, Pr, Rb, Re, Ru, Sm, Sr, Tb, Tl, Tm, W, Yb	Cr, Cu, Dy, Er, Gd, Ge, Mn, Mo, Nb, Pd, Rh, Sc, Ta, Ti, V, Y, Zr	Ag, As, Au, B, Be, Bi, Cd, Co, Fe, Hg, Ir, Mg, Ni, Pb, Pt, Sb, Se, Si, Sn, Te, Zn

Tableau 15. Limites de détection (ng/mL ou ppb) pour certains éléments par SAAF et SEF *

Element	Flame AA	Flame Emission
Ag	3	20
Al	30	5
Ba	20	2
Ca	1	0.1
Cd	1	2000
Cr	4	5
Cu	2	10
Fe	6	50
K	2	3
Mg	0.2	5
Mn	2	15
Mo	5	100
Na	0.2	0.1
Ni	3	600
Pb	5	200
Sn	15	300
V	25	200
Zn	1	200

Chapitre IV : Les techniques de séparation

Les techniques séparatives sont des procédés utilisés pour séparer les constituants d'un mélange en se basant sur les différentes propriétés physiques de ces constituants. Le choix du procédé est en fonction du mélange considéré.

IV.1. Les mélanges

Un mélange est une association de deux ou plusieurs substances qui n'interagissent pas chimiquement :

- Un mélange hétérogène (au moins deux phases) est formé de plusieurs corps visibles les uns par rapport aux autres « deux liquides non miscibles, suspension d'un solide dans un liquide, un gaz et un liquide »
- Un mélange homogène comprend une seule phase formée de plusieurs corps que l'on ne peut pas distinguer à l'œil nu « dissolution d'un solide ou un gaz dans un liquide.... ».

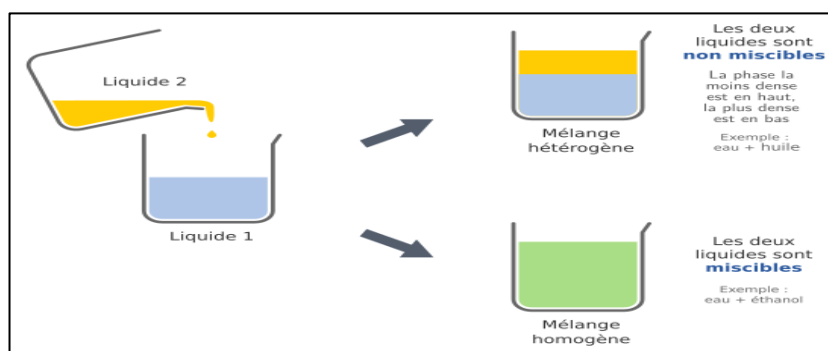


Figure 49. Les mélanges homogènes et hétérogènes

IV.2. La décantation

C'est un procédé de séparation mécanique qui permet de séparer les constituants d'un mélange hétérogène composé de deux liquides non miscibles sous l'effet de leur densité, ou un solide en suspension d'un liquide sous l'effet du poids (souvent nommé sédimentation).

La séparation se réalise en laissant seulement se reposer le mélange. Les corps les plus lourds vont alors se déposer dans le fond du récipient. Lorsque les deux phases sont bien distinctes, on peut les séparer facilement. Cette méthode simple n'est pas coûteuse mais son temps de réalisation est long et elle n'est pas sélective.

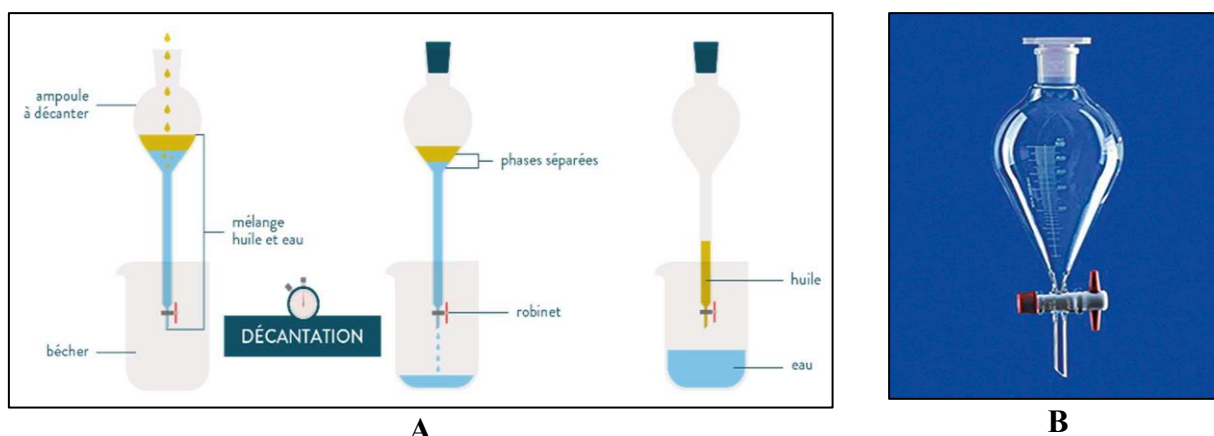


Figure 50. a) La décantation de deux liquides non miscibles, B) l'ampoule à décanter

IV.3. La sédimentation

C'est une technique d'analyse permettant de séparer une dispersion d'un solide au sein d'un liquide. Le dépôt solide est appelé sédiment. La séparation obtenue est parfois partielle ne permettant pas d'obtenir un liquide limpide.

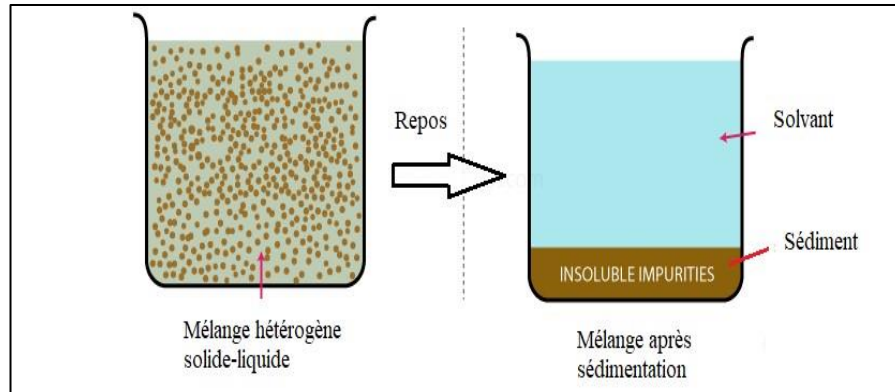


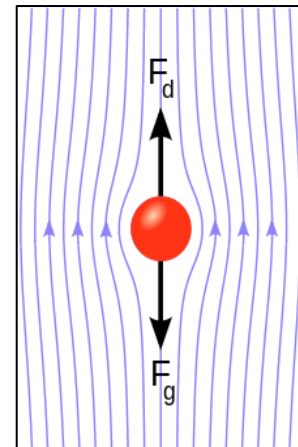
Figure 51. La sédimentation d'un mélange hétérogène solide liquide

La loi de Stokes permet de prédire la vitesse limite de chute d'une sphère soumise à la pesanteur dans un fluide. Lorsque le poids, la poussée d'Archimède et la force de frottement du fluide sur la sphère s'équilibrent, il vient :

$$v = \frac{2 r^2 g \Delta(\rho)}{9 \mu}$$

avec :

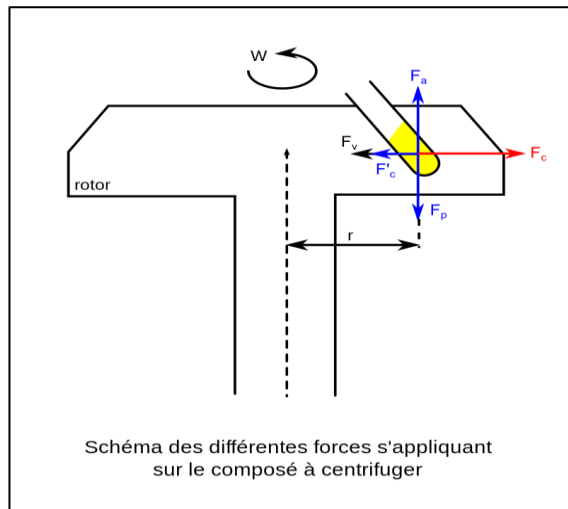
- v , vitesse limite de chute (en m/s) ;
- r^2 , rayon de la sphère (en m) ;
- g , accélération de la pesanteur (en m/s²) ;
- $\Delta(\rho) = \rho_p - \rho_f$, différence de masse volumique entre la sphère et le fluide (en kg/m³) ;
- μ , viscosité dynamique du fluide (en Pa s).



IV.3. La centrifugation

Lorsque la décantation de particules sous l'effet du poids est inefficace (particules légères) ou trop lente, on a alors recours au procédé de centrifugation qui permet de séparer les phases par l'action de la force centrifuge. Pour cela, on substitue au champ de pesanteur terrestre un champ de forces centrifuges infiniment plus grand. Le mélange est entraîné dans un mouvement de rotation très rapide.

Les particules solides les plus lourdes sont alors poussées vers les parois du récipient (culot), alors que les particules les plus légères et les liquides restent en surface (surnageant).



Au cours de cette opération de séparation, les composés dans le fluide situés à une distance R de l'axe de rotation sont soumis à différentes forces :

- La force de pesanteur descendante F_p
- La poussée d'Archimède ascendante F_a
- Une force de friction F_v
- La force centripète F'_c
- La force centrifuge F_c

La séparation s'opère par l'action de la force centrifuge F_c (newtons) sur les composés à la place de la gravitation:

$$F_c = m\gamma_c \quad \text{avec} \quad \gamma_c = R\omega^2 \text{ (m/s}^2\text{)}$$

Dont :

- La masse m du composé à séparer
- L'accélération centrifuge radiale γ_c
- La distance R du tube (de la particule) à l'axe de rotation de la centrifugeuse
- La vitesse angulaire ω (radians par seconde ou en tour par minute).

Pendant la centrifugation, l'accélération de la pesanteur est remplacée par l'accélération due à la force centrifuge et la loi de Stokes devient alors :

$$v = \frac{2 r^2 R \omega^2 \Delta(\rho)}{9 \mu}$$

IV.3.1. Appareillage

L'appareil utilisé, appelé centrifugeuse, est constitué d'un axe de rotation (rotor) enfermé dans une chambre de centrifugation, et doté de tubes destinés à contenir des mélanges et pouvant tourner autour d'un axe.



Figure 52. La centrifugeuse et ses tubes

IV.3.2. Chargement de la centrifugeuse

Les échantillons à centrifuger doivent être équilibrés deux à deux symétriquement par rapport à l'axe de rotation (rotor). Ainsi le poids (en grammes) des tubes qui se font face dans le rotor doit être similaire. Si le nombre de tubes à centrifuger est impair, on placera en face du tube unique un autre tube contenant le volume d'eau nécessaire pour obtenir un poids identique.

Un déséquilibre dans le chargement du rotor (tube plus lourd d'un côté que de l'autre) peut avoir des conséquences dramatiques : rupture de l'axe et expulsion du rotor car soumis à des vitesses énormes, d'où le risque de dommages dans le laboratoire et de blessures du personnel.

IV.3.3. Types de centrifugeuses

Il y'a plusieurs types de centrifugeuses dont les centrifugeuses analytiques et/ou préparatoires, les ultracentrifugeuses et micro-centrifugeuses. Le choix des centrifugeuses repose sur la vitesse de rotation, le volume de l'échantillon, le type de rotor (angulaire ou à oscillations) et types de tubes adaptés à celui-ci.

Selon l'objectif

- **Préparative** : séparation des différents constituants d'un mélange
- **Analytique** : c'est l'observation du déplacement des molécules pour avoir l'information sur la constante de sédimentation, sur les formes et masse moléculaire, et sur la taille et la composition.

Selon le modèle

- **Centrifugeuse de table** : ces modèles les plus simples, réfrigérés ou non, sont souvent appelées centrifugeuses cliniques et permettent d'atteindre de faibles accélérations (1000-3000 g).
- **Centrifugeuse au sol** : ces modèles tous réfrigérés sont plus complexes et peuvent atteindre des accélérations d'environ 20000g. Ils centrifugent des volumes relativement plus gros.
- **Ultracentrifugeuse** : Ces modèles complexes et couteux sont tous réfrigérés et capables d'atteindre des accélérations très élevées (300000g). Ces vitesses ne peuvent s'obtenir que sous pression réduite, ce qui évite le surchauffage du rotor.
- **Micro-centrifugeuse** : Ces modèles sont conçus pour les micro-volumes très souvent employés en biochimie moderne. Ce type peut être réfrigéré et atteint des accélérations de 15000g.
- **Ultracentrifugeuse analytique** : Ce modèle servant à analyser la taille et la masse des particules et protéines, est de moins en moins utilisé et est remplacé par des techniques plus efficaces et moins couteuses (électrophorèse, filtration sur gel..).

Selon le rotor

- **Rotor à angle fixe** : Les tubes sont maintenus à un angle de 20 à 45 degrés. Les particules se déplacent radialement pour former une pastille au fond du tube.
- **Rotor à godets oscillants** : Il démarre en position verticale pour se basculer vers une position horizontale pendant l'accélération. Lors de la centrifugation, la solution contenue

dans le tube est alignée perpendiculairement à l'axe de rotation et parallèlement au champ centrifuge appliqué, le tube revenant à sa position initiale lorsque le rotor ralentit.

- **Rotor vertical** : Il présente le chemin le plus court possible pour une particule. Dans ce rotor, la pastille est déposée sur toute la longueur du tube.

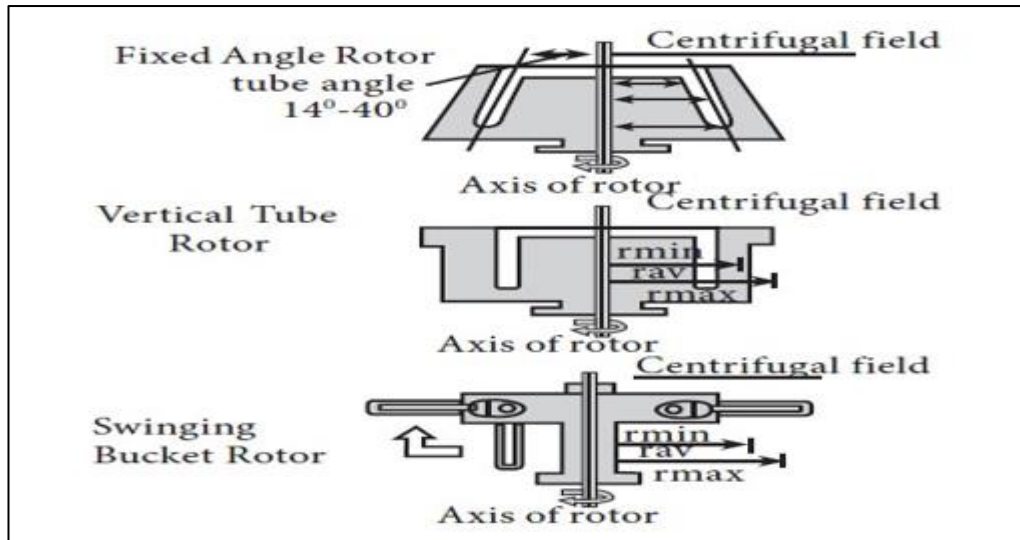


Figure 53. Différents types de rotors de centrifugeuse.

IV.3.4. Calcul de la vitesse de rotation pour une centrifugeuse précise

Le nombre g dénommé également force centrifuge relative (RFC) indique la force requise pour obtenir une centrifugation optimale et permet de calculer la vitesse de rotation nécessaire pour un tube et une centrifugeuse donnés.

La relation entre la vitesse du rotor exprimée en tours ou en rotations par minute (rpm), la force centrifuge relative (RCF) ou g et la distance entre le centre du rotor et le fond du tube (r = rayon de rotation en mm) est décrite par la formule :

$$\text{rpm} = 1000 \times \sqrt{\frac{\text{RCF}}{r \times 1,118}}$$

Pour déterminer la vitesse de rotation :

- identifier la RCF nécessaire : se référer aux indications fournies par le fabricant du tube.
- identifier le rayon (= la moitié du diamètre) du rotor de la centrifugeuse : consulter le mode d'emploi de la centrifugeuse ou lire directement sur le rotor.
- appliquer la formule de calcul.

Exemple : le rayon de rotation d'un rotor (r) est de 86 mm. A quelle vitesse faudra-t-il programmer la centrifugeuse pour obtenir une accélération (RCF) de 1300 g ?

$$\rightarrow \text{rpm} = 1000 \times \sqrt{\frac{1300}{86 \times 1,118}} = 3677 \approx 3700$$

IV.3.5. Applications

Ces procédés permettant de préparer des échantillons avant analyse. Sachant que, suivant les cas, on cherche à récupérer : soit la phase continue débarrassée au maximum des matières en suspension ; soit la phase dispersée (analyse de précipités de cristaux...). Puisque toutes ces méthodes manquent de sélectivité, elles doivent être complétées par des méthodes plus sélectives (méthodes d'extraction liquide-liquide ou les méthodes chromatographiques...etc).

Les laboratoires d'analyses médicales utilisent une centrifugeuse pour séparer les constituants solides du sang (plaquettes, globules rouges et globules blancs) de son constituant liquide (le plasma) ou encore de purifier des virus.

La centrifugation (surtout analytique) permet :

- La mesure de la constante de sédimentation (Svedbergs « S ») et les coefficients de diffusion et de translation
- La détermination des masses moléculaires, des formes et dimensions et de la densité des particules.

IV.4. La filtration

La filtration est une opération dans laquelle un mélange solide-liquide est dirigé vers un milieu poreux (écran, papier, tissu, membrane, etc.). La phase liquide; le filtrat ou le perméat passe à travers ce dernier tandis que les solides surdimensionnés sont retenus pour former le gâteau ou le rétentat, soit en surface, soit dans le milieu (sur les parois des pores).

La formation du gâteau sur le dessus du filtre peut bloquer le réseau du filtre, empêchant l'écoulement de la phase fluide; *Blinding*.

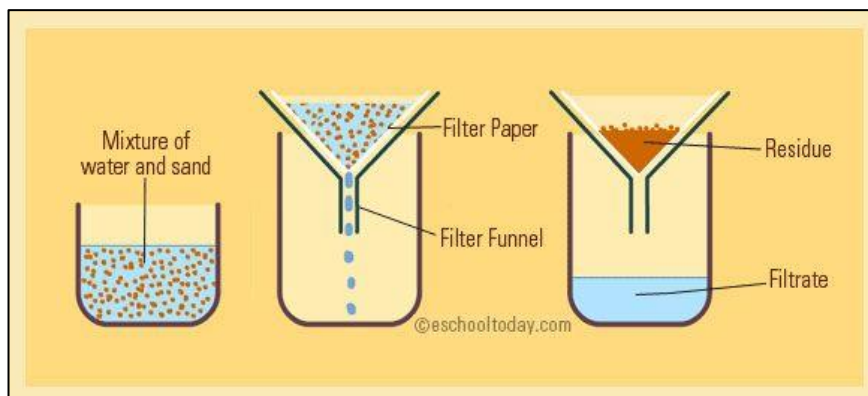


Figure 54. Opération de filtration

IV.4.1. Objectif de filtration

Le but de la filtration peut être la clarification des liquides ou des solides récupérés ou des deux à la fois:

- Dans la clarification, le liquide est généralement un produit précieux et les solides sont en petite quantité et sont souvent jetés sans traitement supplémentaire.
- Si toutefois les solides doivent être récupérés, ils doivent très souvent être lavés, déshydratés et séchés.

Comme dans d'autres procédés de séparation, la séparation des phases n'est jamais complète: le liquide adhère aux solides séparés (gâteau avec humidité résiduelle) et le filtrat contient souvent des solides (teneur en solides dans le filtrat ou turbidité).

Remarque

Le terme séchage signifie séchage thermique, tandis que l'élimination du liquide du gâteau de filtration par des forces mécaniques est appelée déshydratation (par pression).

IV.4.2. Caractéristiques

IV.4.2.1. La force motrice

La filtration est un processus hydrodynamique dont le débit volumétrique du fluide $[u = \frac{dv/dt}{A}]$ à travers la section transversale de filtration A, est directement proportionnel au gradient de pression ΔP existant à travers le milieu filtrant et inversement proportionnel à la résistance à l'écoulement imposée par la taille des pores du milieu, et généré par le gâteau de filtre.

« Le gradient de pression constitue la force motrice responsable de l'écoulement du fluide »

IV.4.2.2. La résistance du filtre et la perméabilité du gâteau: l'équation de Darcy

Considérons un liquide s'écoulant à travers un gâteau de filtration (ou un jet d'eau percolant à travers le sol, comme le considère Darcy). La résistance à l'écoulement d'un milieu poreux (milieu filtrant ou gâteau de filtration) peut être décrite par la loi de Darcy:

$$u = \left(\frac{V}{A}\right) = \frac{\Delta P}{H \cdot \eta \cdot \alpha_H}$$

La chute de pression Δp de ce débit est proportionnelle à:

$$\Delta P = \left(\frac{V}{A}\right) \cdot H \cdot \eta \cdot \alpha_H$$

1. Le débit par unité de surface V/A (débit spécifique ou vitesse de filtration)
2. L'épaisseur du gâteau H
3. La viscosité η du liquide
4. Une constante α_H décrivant la «résistance spécifique du filtre» du gâteau. En unités SI, l'unité de α_H doit être m^{-2} afin de satisfaire l'équation de Darcy.

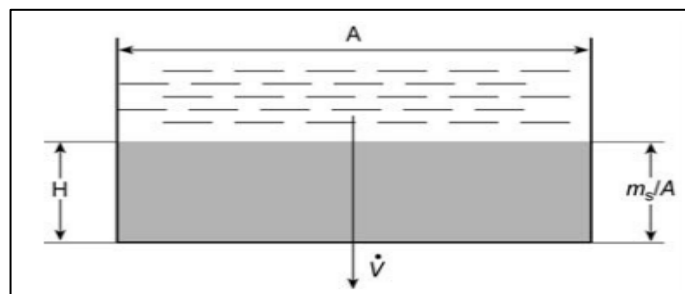


Figure 55. Définition de la résistance du filtre

$a_{H.\eta}$: Résistance du filtre liée à l'épaisseur de gâteau H;

$a_{m.\eta}$: Résistance du filtre liée à la masse du solide

L'inverse de la résistance du filtre a_H est également appelé perméabilité k du gâteau de filtre:

$$k = \frac{1}{\alpha_H} [\text{m}^2]$$

Il est plus pratique de définir l'épaisseur du gâteau en termes de masse solide m par unité de surface de filtre **a_m** (unité kg/m^2). La résistance du gâteau de filtration peut être écrite avec une constante **a_m** avec l'unité m/kg :

$$\Delta P = \left(\frac{V}{A}\right) \cdot \left(\frac{m}{A}\right) \cdot \eta \cdot a_m$$

Pour des raisons pratiques, la viscosité η n'est très souvent pas mesurée séparément et est alors incluse respectivement dans un terme **$a_{H.\eta}$** (unité: $\text{mPa} \cdot \text{s}/\text{m}^2$) ou **$a_{m.\eta}$** (unité: $\text{mPa} \cdot \text{S} \cdot \text{m}/\text{kg}$).

Les résistances des filtres **$a_{H.\eta}$** se situent entre $10^{11} \text{ mPa} \cdot \text{s}/\text{m}^2$ (filtrage très rapide) et $10^{16} \text{ mPa} \cdot \text{s}/\text{m}^2$ (presque non filtrable), ou entre 10^8 et $10^{13} \text{ mPa} \cdot \text{S} \cdot \text{m}/\text{kg}$ pour le terme **$a_{m.\eta}$** , respectivement.

IV.4.2.3. Les pores: *L'équation de Kozeny et Carman*

La résistance **α** d'un milieu poreux dépend de la taille et du nombre de ses pores et de sa structure poreuse. Elle peut être liée au diamètre hydraulique des pores d'une structure poreuse **d_h** :

$$d_h = 4 \frac{\varepsilon}{(1-\varepsilon) \cdot S_v}$$

ε : est la porosité (fraction volumique vide) du milieu poreux.

S_v : est la surface intérieure spécifique du milieu (milieu filtrant ou gâteau de filtration) liée au volume de masse solide. Pour des particules sphériques, on peut écrire:

$$S_v = \frac{6}{d_s}$$

d_s est le diamètre de Sauter, un diamètre moyen d'une distribution granulométrique, obtenu en divisant le volume d'une particule par la surface totale.

On peut voir que la surface spécifique S_v et le diamètre des pores hydrauliques d_h dépendent fortement de la taille des particules.

Basé sur un flux laminaire à l'intérieur d'un système poreux avec des pores d'un diamètre hydraulique d_h , on obtient en combinaison avec l'équation de Darcy, la résistance spécifique d'un milieu poreux:

$$\alpha_H \approx 5 \cdot \frac{(1-\varepsilon)^2 \cdot 36}{\varepsilon^3 \cdot d_s^2} \approx 5 \cdot \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3 \cdot S_v^2}$$

L'équation de Kozeny-Carman.

« La résistance du filtre dépend de la taille des particules et de la porosité du gâteau »

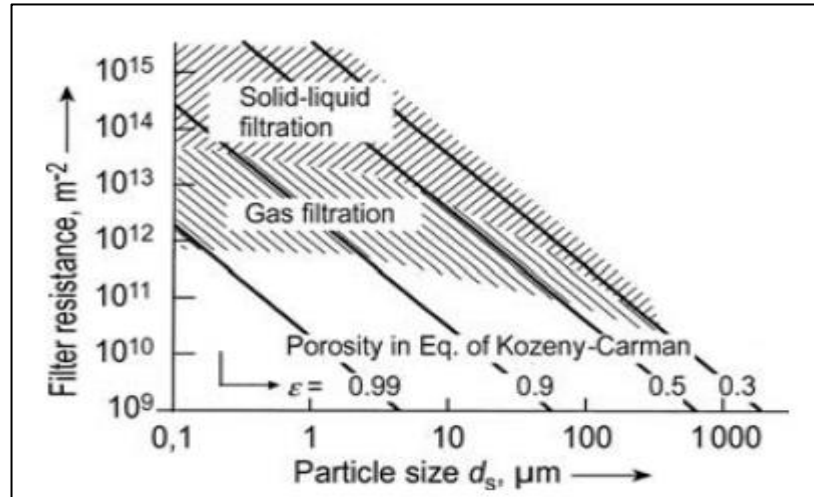


Figure 56. Résistance du filtre en fonction de la taille des particules

IV.4.3. Le milieu filtrant

Le milieu filtrant représente le cœur de tout appareil de filtration, dont l'adéquation est testée à travers sa réponse aux exigences suivantes:

1. Rétention efficace des particules avec un filtrat clair
2. Absence d'aveuglement soudain
3. Bonnes caractéristiques d'évacuation des gâteaux
4. Disponibilité de nettoyage adéquate, soit par rinçage à contre-courant ou par lavage
5. Force physique et résistance aux attaques chimiques
6. Résistance aux micro-organismes

On peut citer:

- ✓ les tissus filtrants: textiles naturels (coton, jute, laine), toiles métalliques (fer, laiton, inox), tissus en matière plastique (nylon, PVC, polyester, téflon).
- ✓ les milieux filtrants pulvérulents: sable, charbon, diatomite
- ✓ les matières poreuses: porcelaine, quartz, verre fritté, charbon, la chamotte, silice, poudre de métal, l'ébonite en poudre.

IV.4.3.1. Critères de choix des filtres

Le choix du filtre dépend de plusieurs facteurs:

- la particularité de la technique de filtration,
- du débit et de la concentration de la suspension,
- des caractéristiques physiques et chimiques des liquides et des solides
- de l'application prévue

Une large classification des milieux filtrants peut être faite sur la base du mécanisme de base impliqué dans la séparation des particules et des fluides:

- Les filtres adaptés aux suspensions grossières:

Ils effectuent la séparation par une action semblable à celle du tamis, où les particules sont retenues à la surface du milieu sans pénétration des pores. Hormis, certaines particules qui, en raison de leur taille, forme ou propriétés adhésives, se logent dans les pores de ces filtres, puis se perdent sous forme de saignements. Si on essaye de minimiser la taille de pore pour éliminer ces particules extrêmement fines, une résistance élevée à l'écoulement s'imposerait et conduirait à des filtrations lentes et non économiques.

Exemple: Les filtres de bord, les plaques perforées, les fils métalliques à armure toile ou les chiffons monofilaments et certaines qualités de papier

- Les filtres adaptés aux petites particules:

L'élimination par dépôt interne des particules fines, dont la taille moyenne est inférieure à la taille moyenne des pores, peut se produire par plusieurs mécanismes, notamment la fixation électrostatique et l'adsorption physique.

Exemple : des feutres, des nattes, des tampons, des toiles de fils multifilaments et des céramiques.

IV.4.3.2. Evaluation des milieux filtrants

Il est possible de suggérer trois critères techniques par lesquels un milieu filtrant peut être jugé:

1. Quelle taille de particule sera retenue par le milieu?
2. Quelle est la perméabilité du milieu propre?
3. Quelle est la capacité de rétention des solides du milieu et la résistance à l'écoulement des fluides du milieu utilisé?

IV.4.4. Classification des techniques de filtration:

Les procédés de filtration peuvent être classés selon différents critères:

IV.4.4.1. Lieu de rétention des particules

Les particules peuvent être:

- séparées sur la surface extérieure du milieu filtrant ce qui génère un gâteau (filtration de surface ou filtration sur gâteau)
- piégées dans la structure poreuse complexe à l'intérieur du milieu filtrant (clarification, filtration en profondeur ou filtration en lit profond). Le milieu filtrant pour ce dernier cas est constitué de cartouches ou de supports granulaires: le sable ou le charbon anthracite.

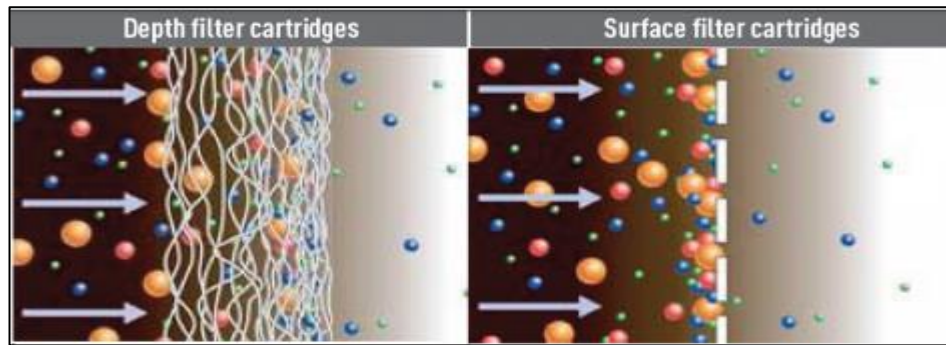


Figure 57: Filtration A) en lit profond, B) de surface

IV.4.4.2. Génération de la différence de pression

La filtration est effectuée par l'application d'une différence de pression qui peut être produite par un fluide sous pression, par le vide, par la gravité ou par la force centrifuge:

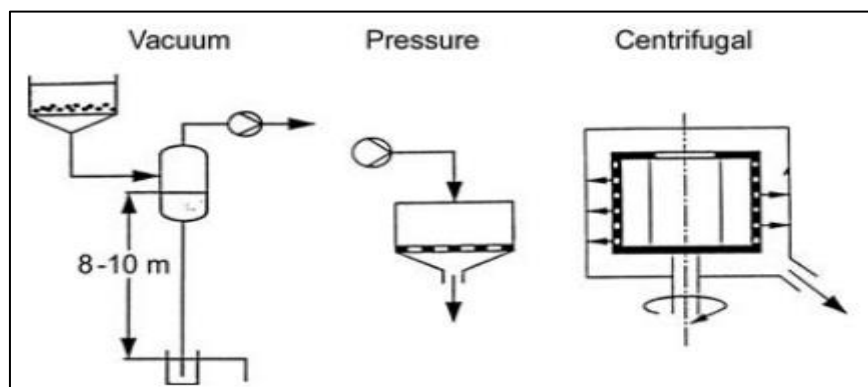
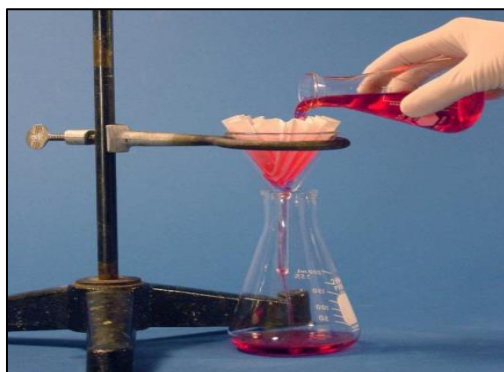


Figure 58. Forces motrices de la filtration.

1. Lorsque la résistance opposée à l'écoulement de fluide est faible, la force de gravité affecte le transport de fluide à travers un milieu filtrant poreux: **filtration à gravité**.
2. Si la gravité est insuffisante pour déclencher l'écoulement, la pression de l'atmosphère agit d'un côté du milieu filtrant, tandis qu'une pression négative ou d'aspiration est appliquée du côté du refoulement: C'est **le filtrage à vide** → (le gâteau est librement accessible mais son humidité résiduelle est élevée).
3. Si une force plus importante que la force sous vide (limitée à une pression de 15 psi) est requise, une pression positive supérieure à la pression atmosphérique peut être appliquée à la suspension par une pompe. Cette force motrice peut être sous forme d'air comprimé, si non, la suspension peut être directement forcée contre le milieu filtrant à travers une pompe: un filtre-presse → (Adaptée au système fermé pour des raisons de sécurité, mais la manipulation du gâteau est difficile)
4. la force centrifuge peut être utilisée pour entraîner la suspension à travers un milieu filtrant: elle se fait dans des rotors de centrifugeuses perforés = centrifugeuses à tamis → (solides avec une humidité résiduelle plus faible).



A



B

Figure 59. Filtration A) à gravité et B) à vide.

IV.4.4.3. Mode de fonctionnement

a) Filtration statique (normale)

Un processus de filtration dans lequel la suspension filtrée reste statique. Dans ces conditions, aucune érosion du gâteau ne se produit, il continue donc de s'épaissir à mesure que la filtration se poursuit.

b) Filtration dynamique

Lors d'une filtration dynamique, les solides collectés sur le filtrant sont éliminés en continu, principalement avec un flux tangentiel vers le milieu filtrant: on parle de **filtration à flux croisés**.

L'écoulement parallèle au milieu filtrant réduit la formation d'un gâteau de filtration ou le maintient à un niveau bas, ce qui permet d'obtenir un débit de filtrat quasi stationnaire pendant une longue période.

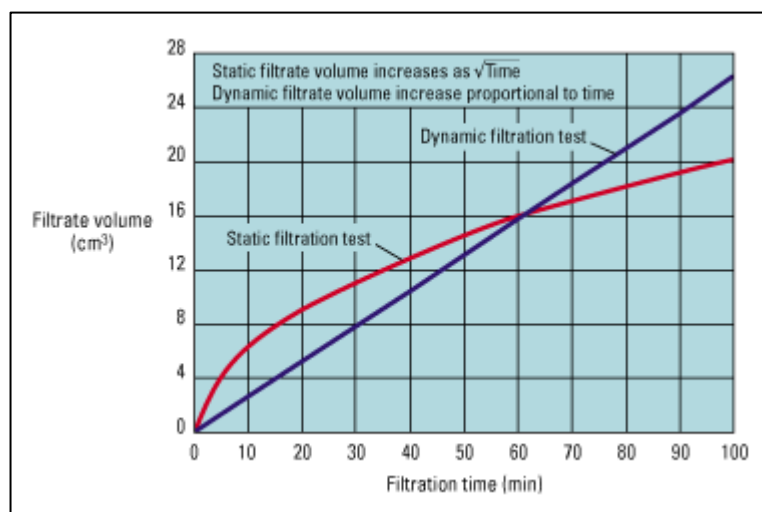


Figure 60. Filtration statique et dynamique.

IV.4.4.4. Différence de pression

La différence de pression entre l'amont et l'aval (perte de charge) a une grosse importance car elle règle la vitesse de filtration. On peut concevoir deux types de filtration:

- a) *Filtration à pression constante*: on règle la différence de pression amont-aval à une valeur constante. L'épaisseur du gâteau augmentant au cours du temps, la vitesse de

filtration va donc diminuer sous l'effet de l'augmentation de la perte de charge. C'est la filtration la plus utilisée dans l'industrie.

- b) *Filtration à débit constant*: on augmente au cours du temps la différence de pression amont-aval pour garder un débit constant malgré l'augmentation de perte de charge.

IV.4.5. Processus de filtration

Divers modèles ont été développés pour décrire le processus physique de filtration:

IV.4.5.1. La filtration sur gâteau

C'est le modèle le plus utilisé, il suppose que les solides sont déposés sur le côté amont du milieu filtrant sous la forme d'une couche poreuse homogène avec une perméabilité constante. Dès que la première couche de gâteau est formée, la filtration subséquente a lieu au sommet du gâteau et le milieu n'assure qu'une fonction de support.

Ainsi, si le débit dV/dt est constant, la chute de pression augmentera linéairement, proportionnellement à la quantité de solide déposée. Ce modèle peut être appliqué spécialement pour tous les solides durs et particuliers.

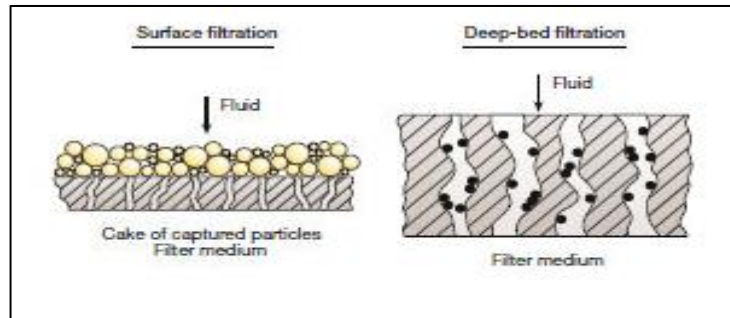


Figure 61. filtration en surface et en profondeur

IV.4.5.2. Lit profond ou filtration en profondeur

Les particules solides s'adhèrent aux grains de la couche filtrante profonde par plusieurs moyens de rétention:

- Le tamisage: se produit pour les particules plus grandes que les espaces;
- L'interception: le piégeage des solides se produit suite à la perte d'énergie lors de la traversée des chemins tortueux de la profondeur du média filtrant
- L'adsorption: c'est l'adhésion des molécules à la structure solide avec laquelle elles sont en contact.

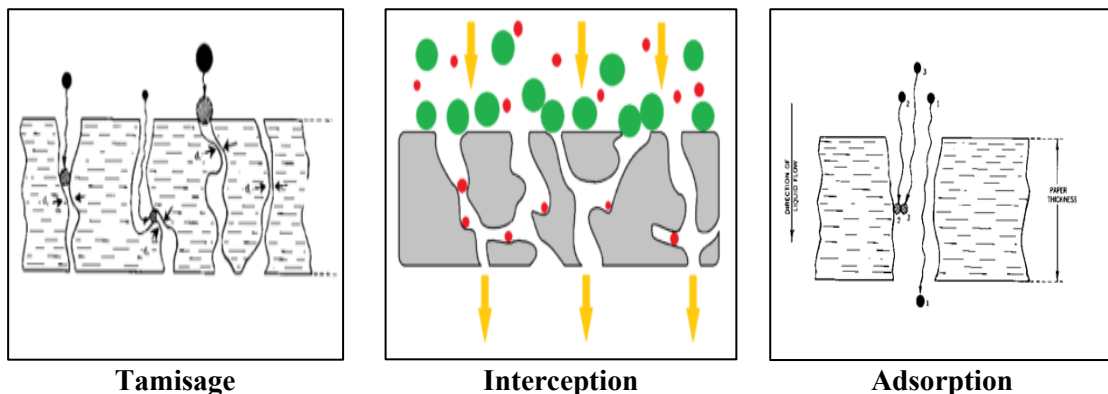


Figure 62. les forces de rétention en filtration profonde

Lorsque le lit filtrant est saturé en solides, la concentration en solides dans le filtrat sortant du lit se rapproche progressivement de celle de la suspension entrante.

Exemple: rétention des particules colloïdales par des filtres à sable lors de la clarification de l'eau potable.

IV.4.5.3. Blocage de la filtration

La chute de pression est causée par l'obstruction des pores par des particules solides molles et gélatineuses. Si le débit dV/dt est constant, la chute de pression augmente exponentiellement avec la quantité filtrée, le nombre de pores ouverts se rapprochant asymptotiquement de zéro. Les pores peuvent appartenir au milieu filtrant ou s'agir de pores de particules grossières du gâteau bloqués par la migration de fines particules.

Les modes de blocage des pores sont:

- Blocage complet (blocage de la filtration): une particule scelle le pore et empêche l'écoulement de fluide à travers celui-ci;
- Blocage intermédiaire (blocage par pontage des pores): un pont de particules se forme à l'entrée des pores, provoquant une obstruction partielle à l'écoulement du fluide;
- Obturation interne des pores (blocage standard): le matériau est adsorbé ou piégé sur la paroi des pores à l'intérieur de la membrane ou de son support.

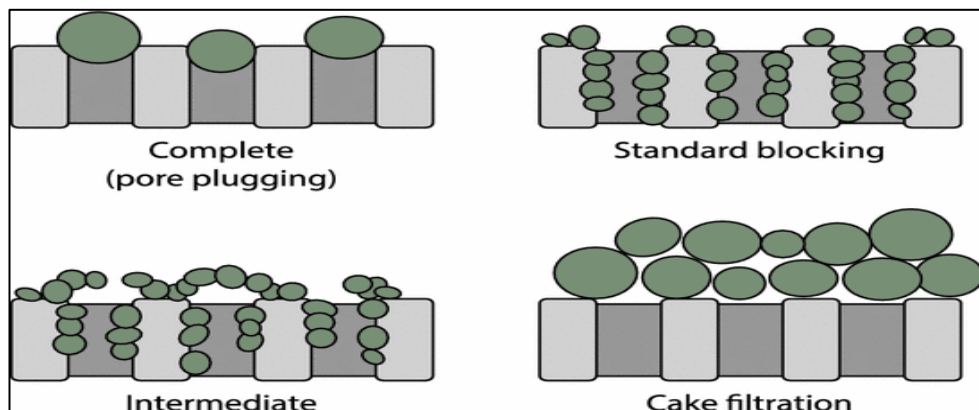


Figure 63. les modalités de blocages des pores.

IV.4.5.4. Filtration croisée ou à courant transversal (Cross-Flow)

La suspension s'écoule à grande vitesse tangentiellement à la surface du milieu filtrant, empêchant la formation d'un gâteau de filtre, et permettant la traversée d'un petit débit de liquide. Après une période initiale, un équilibre dynamique est établi entre le transport convectif des solides formant une couche de solides à la surface du filtre et l'élimination des solides par les forces hydrodynamiques agissant sur les particules en raison de la turbulence et de la diffusion.

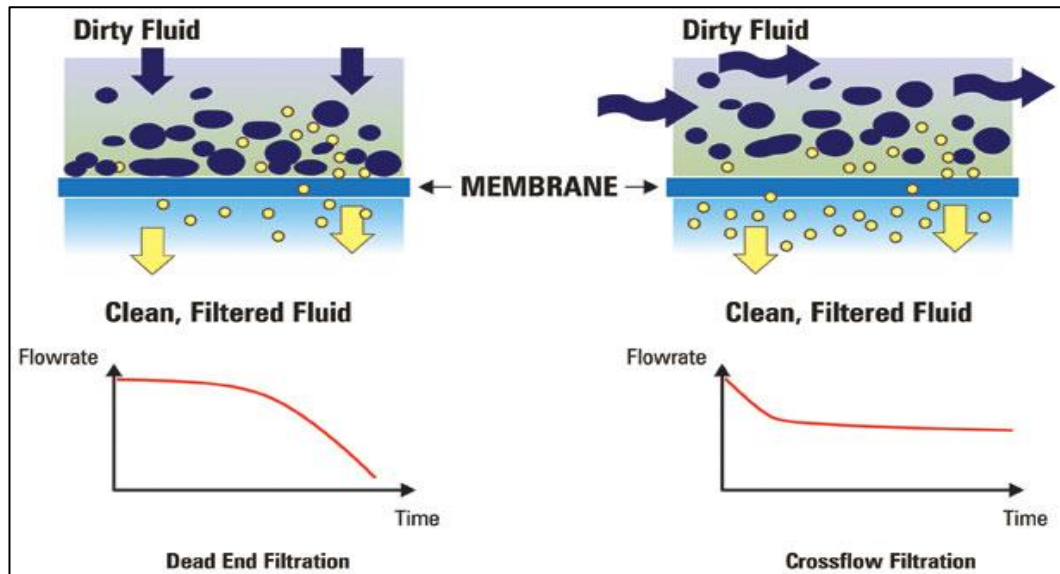


Figure 64. comparaison entre la filtration conventionnelle et la filtration cross-flow.

IV.4.6. Application

La filtration se produit à la fois dans la nature (fonction rénale, mode actif d'alimentation de certaines espèces animales aquatiques: éponges ...) et dans les systèmes techniques (l'agroalimentaire, la chimie, la pharmacie...).

Dans la vie quotidienne, on peut citer les exemples courants de filtre à café pour séparer le café du marc, filtre à huile dans les automobiles, filtration de l'eau....

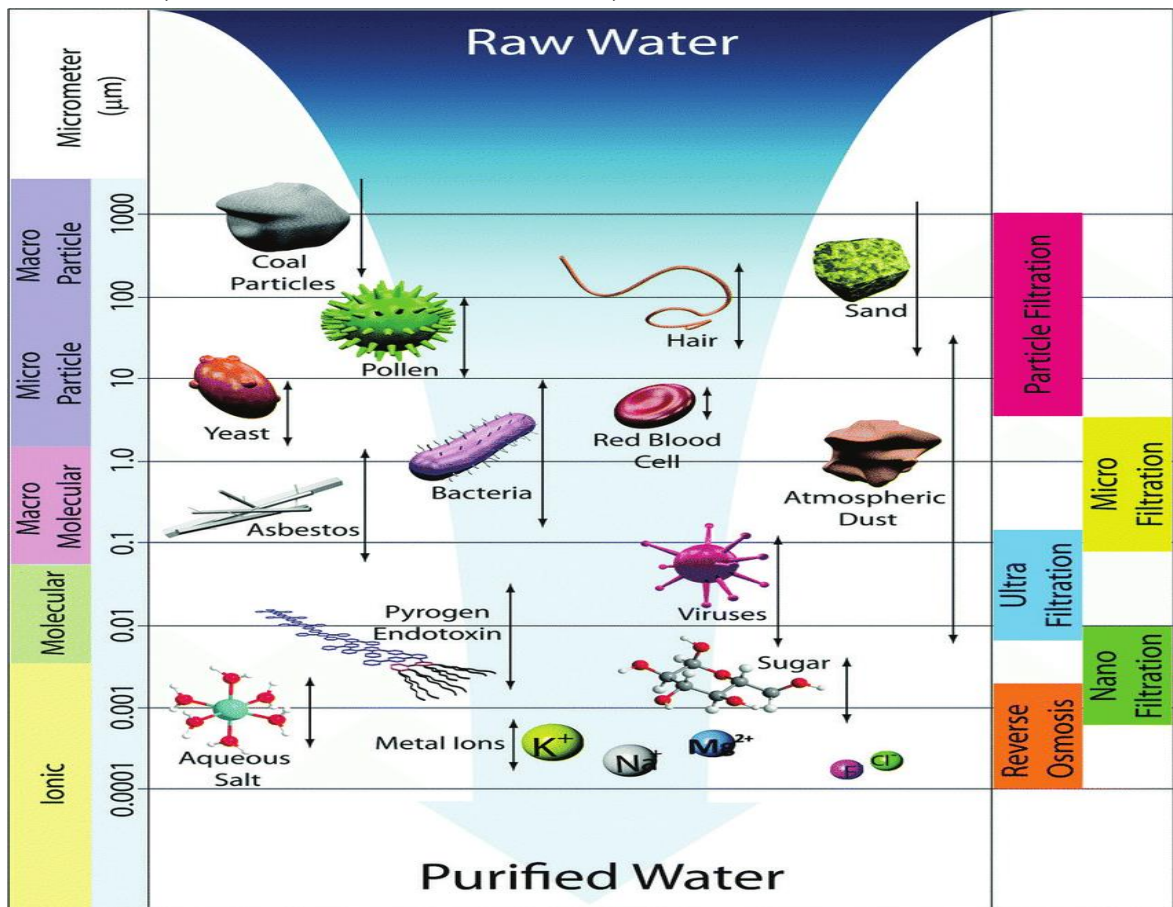


Figure 65. Types de filtration en fonction de la grosseur des éléments éliminés.

IV.5. La distillation

La distillation est une technique de séparation des composants d'un mélange liquide basée sur la différence des points d'ébullition (volatilités relatives) de ces composants. Elle permet de séparer les constituants d'un mélange solide-liquide (S –L) ou liquide –liquide (L –L) :

1. Le mélange liquide est mis à bouillir ;
2. Evaporation : le composé le plus volatil s'évaporera plus facilement et composera la majeure partie des vapeurs ;
3. Liquéfaction : par condensation de ces vapeurs, un liquide appelé distillat peut être récupéré avec une concentration élevée du composé le plus volatil.

IV.5.2. Classification

IV.5.2.1. Distillation simple

Le mélange homogène liquide est chauffé grâce au chauffe ballon jusqu'à l'atteinte du point d'ébullition du liquide le plus volatil. La vapeur de ce liquide monte le long de la colonne où elle est condensée (distillat) en passant à l'intérieur du réfrigérant grâce à un circuit externe d'eau fraîche. Le deuxième liquide n'atteint pas sa température d'évaporation et reste sous forme liquide dans le contenant initial (résidu).

On récupère lors de l'opération 3 fractions :

- fraction de tête (impuretés volatiles)
- fraction de cœur (produit pur)
- fraction de queue (impuretés non volatiles)

Un thermomètre est disposé en haut de la colonne pour mesurer la température de la vapeur à condenser. En contrôlant la température, on sélectionne les corps que l'on souhaite récupérer dans la fiole placée à la sortie du réfrigérant.

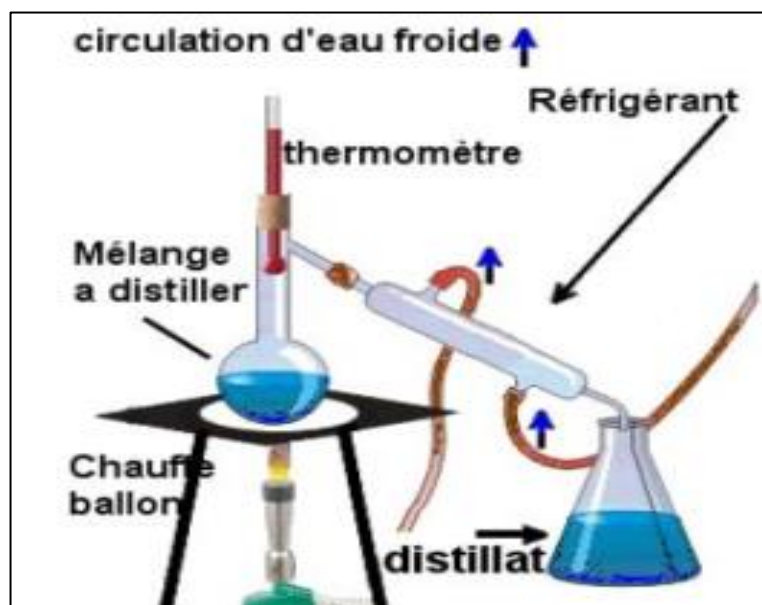


Figure 66. Montage classique de distillation.

La distillation simple est limitée uniquement à la séparation des liquides dont les points d'ébullition diffèrent significativement d'au moins 25°C, ou encore pour séparer des liquides avec des solides non volatiles ou des huiles.

L'inconvénient de cette méthode est que le distillat ne sera pas pur, il contient une certaine proportion des autres composés du mélange initial. Il faut dès lors répéter l'opération d'évaporation-condensation avec le distillat afin de concentrer davantage le composé le plus volatil.

IV.5.2.2. Distillation fractionnée

Pour éviter de répéter l'opération de vaporisation-condensation (meilleure séparation) et séparer proprement les composants ayant des points d'ébullition trop proches l'un de l'autre en une seule passe, on utilise la distillation fractionnée « ou rectification » fondée sur l'emploi de la colonne de Vigreux. Les cycles répétés de vaporisation-condensation se font à l'intérieur de Vigreux.

IV.5.2.2.1. Fonctionnement

- À mesure que la solution à purifier est chauffée, la vapeur s'élève dans la colonne de fractionnement, se refroidit et se condense sur les parois du réfrigérant.
- Ici, le condensat continue à être chauffé par les vapeurs chaudes qui s'élèvent, et il se vaporise une fois de plus.
- Chaque cycle de vaporisation-condensation (appelé plateau théorique) donnera une plus pure solution du composé le plus volatil. Plus on augmente le nombre de plateaux théoriques, meilleure est la séparation.

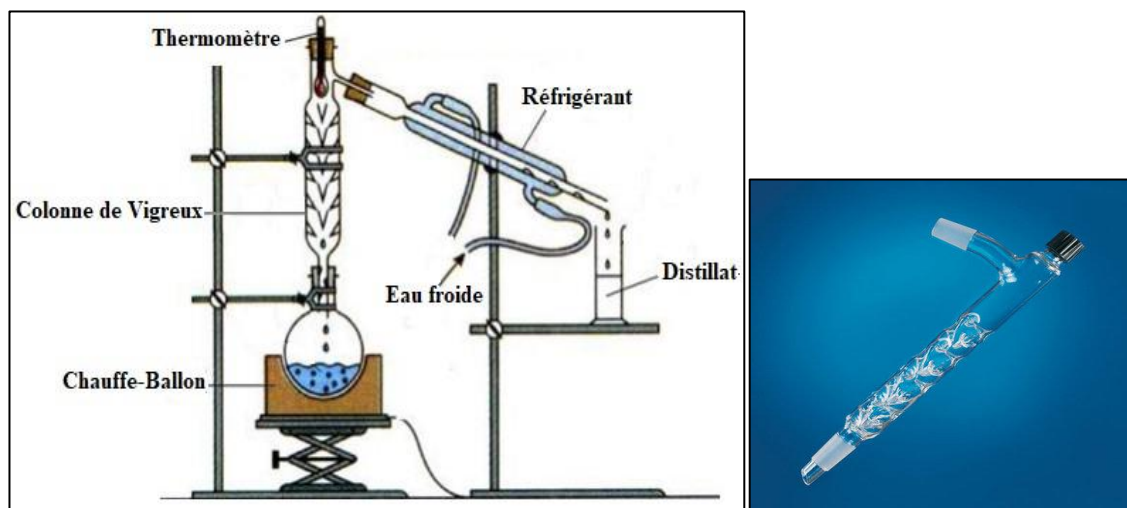


Figure 67. Appareil de distillation fractionnée et colonne vigreux.

Exemple

Lors d'une simple distillation du mélange eau/éthanol (100 °C pour l'eau et 78 °C pour l'éthanol), ce dernier est chauffé à 78 °C et les deux fractions se séparent mal à cause de la différence relativement faible entre leurs points d'ébullition (évaporation simultanée).

Cependant, la présence de la colonne de fractionnement fournit des surfaces suffisamment froides pour que seul le composant le plus volatil, l'alcool, atteigne le haut de la colonne et passe dans le réfrigérant. En réalité, de la vapeur d'eau réussit toujours à accompagner l'alcool. En recommençant plusieurs fois à partir du distillat, on arrivera cependant à des concentrations assez fortes en alcool.

IV.5.2.3. L'hydro-distillation (entraînement à la vapeur d'eau)

Ce procédé consiste à distiller de l'eau avec d'autres composants volatils et non volatils. La vapeur de l'eau bouillante transporte la vapeur des volatiles vers un condenseur ; les deux sont refroidis et retournent à l'état liquide (eau de distillation ou hydrolat), tandis que les résidus non volatils restent dans le récipient d'ébullition.

Si les volatils sont des liquides non miscibles à l'eau, ils formeront spontanément une phase distincte après condensation, permettant de les séparer avec une ampoule à décanter. Autrement, un appareil Clevenger peut être utilisé pour renvoyer l'eau condensée dans le ballon bouillant, pendant que la distillation est en cours. Alternativement, le mélange condensé peut être traité avec une distillation fractionnée ou une autre technique de séparation.

C'est une méthode très utilisée pour l'extraction des huiles essentielles volatiles du matériel végétal « extraction du limonène des écorces d'orange ».

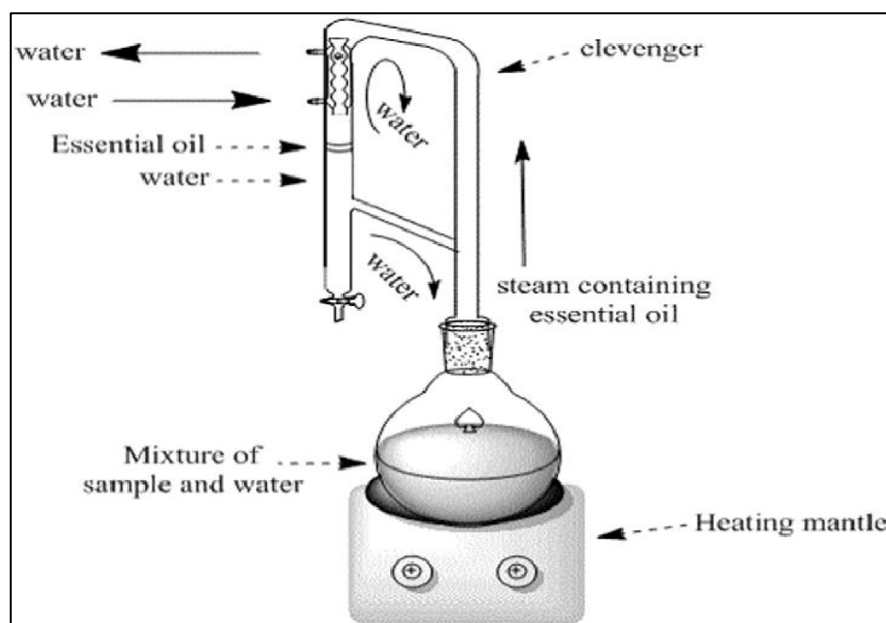


Figure 68. Le système d'hydrodistillation Clevenger.

IV.5.3. Modalités de distillation

La distillation peut être :

IV.5.3.1. Distillation discontinue

Le mélange à séparer est chargé une fois dans l'installation et les composants sont distillés les uns après les autres. Ceci implique un changement permanent de la composition du mélange initial et des profils de température.

IV.5.3.2. Distillation continue

Ici, l'installation de distillation est continuellement alimentée avec le mélange à séparer. Ce type d'installation permet de travailler sans modification des profils de composition ainsi que de température.

IV.5.3.3. Distillation sous vide (à pression réduite)

Certains produits sont trop peu volatils à pression ambiante ou se décomposent avant de s'évaporer du fait de leur haut point d'ébullition. Dans ce cas, la pression de l'installation est réduite à l'aide d'une pompe à vide afin de réduire le point d'ébullition. L'évaporateur rotatif (rotavap, ou rotavapor) est l'appareil utilisé à cette fin.



Figure 69. L'évaporateur rotatif.

Chapitre V : Hydrodynamique

La mécanique des fluides est la science des lois de l'écoulement des fluides, c'est-à-dire des liquides et des gaz lorsque ceux-ci subissent des forces ou des contraintes. Elle comprend deux grandes sous branches :

- La statique des fluides, ou hydrostatique qui étudie les fluides au repos.
- La dynamique des fluides (hydrodynamique ou aérodynamique) qui étudie les fluides en mouvement.

V.1. Le fluide

Un fluide est un milieu matériel continu, déformable, sans rigidité et qui peut s'écouler. Les forces de cohésion entre particules élémentaires sont très faibles de sorte que le fluide est un corps sans forme propre qui prend la forme du récipient qui le contient. On regroupe sous cette appellation les liquides, les gaz et les plasmas.

Exemple : les métaux en fusion sont des fluides qui permettent par moulage d'obtenir des pièces brutes de formes complexes.

V.1.1. Fluide parfait et fluide réel

Un fluide est dit parfait s'il est possible de décrire son mouvement sans prendre en compte les effets de frottement. Contrairement à un fluide parfait, qui n'est qu'un modèle pour simplifier les calculs, pratiquement inexistant dans la nature, dans un fluide réel les forces tangentielles de frottement interne qui s'opposent au glissement relatif des couches fluides sont prises en considération.

V.1.2. Fluide Compressible et incompressible

Un fluide est dit incompressible lorsque le volume occupé par une masse donnée ne varie pas en fonction de la pression extérieure. Les liquides peuvent être considérés comme des fluides incompressibles (eau, huile, etc.).

Un fluide est dit compressible lorsque le volume occupé par une masse donnée varie en fonction de la pression extérieure. Les gaz sont des fluides compressibles. Par exemple, l'air, l'hydrogène, le méthane à l'état gazeux, sont considérés comme des fluides compressibles.

V.1.3. Les caractéristiques d'un fluide

V.1.3.1 La viscosité

La viscosité est une propriété du fluide qui se manifeste quand il est en mouvement « les huiles.. ». Elle est liée à l'existence des forces intermoléculaires qui se traduit d'une part par l'adhérence du fluide à une paroi et d'autre part par une résistance au mouvement relatif (glissement) de deux particules voisines de fluide.

Imaginons un film fluide placé entre deux plaques planes, parallèles et horizontales. L'une fixe et l'autre en mouvement uniforme de vitesse V_{max} . Sous l'effet des forces d'interaction entre les molécules de fluide et des forces d'interaction entre les molécules de fluide et celles de la paroi, chaque molécule de fluide ne s'écoule pas à la même vitesse ; *on dit qu'il existe un profil de vitesse.*

La force de frottement F qui s'exerce à la surface de séparation de ces deux couches s'oppose au glissement d'une couche sur l'autre. Chaque couche fluide ne s'écoule pas à la même vitesse :

$$F = -A \cdot \mu \cdot \frac{du}{dy}$$

Avec :

μ : Coefficient de viscosité ou **viscosité dynamique** (Poiseuille « Pl » : 1 Pl = 1 kg/m.s ou Pa.s) :

- Pour l'eau à 20°C, $\mu = 10^{-3}$ Pa.s,
- Pour la glycérine, $\mu = 0,8$ Pa.s,
- Pour le sang, $\mu = 2$ à $5 \cdot 10^{-3}$ Pa.s

du/dy : Taux de cisaillement.

A : Aire de la plaque

La force de frottement F est proportionnelle à la différence de vitesse des couches soit du , à leur surface A et inversement proportionnelle à dy :

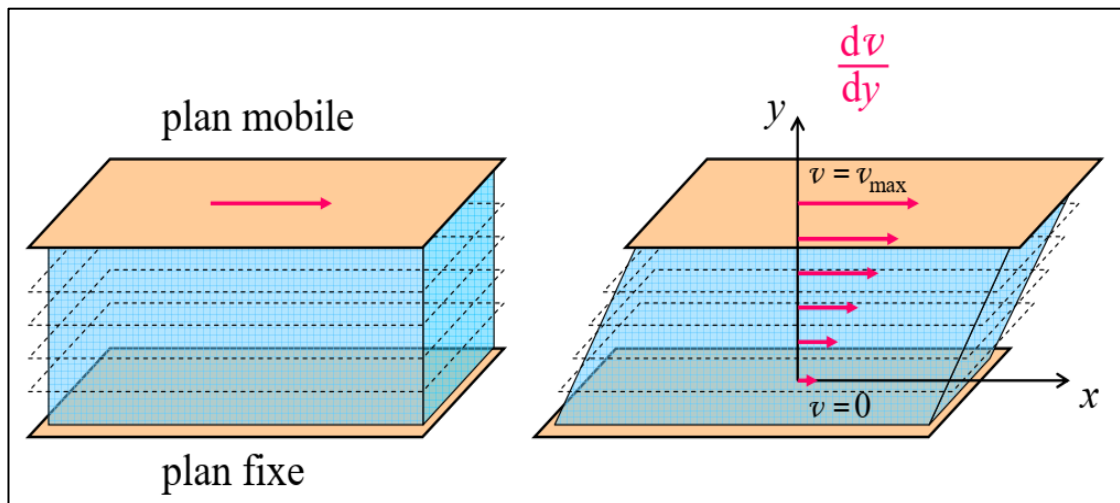


Figure 70. Profil de vitesse (écoulement autour d'une plaque plane).

Dans de nombreuses formules apparaît le rapport de la viscosité dynamique μ et de la masse volumique ρ , ce rapport est appelé **viscosité cinématique** :

$$\nu = \frac{\mu}{\rho} \text{ (m}^2/\text{s)}$$

On constate que la viscosité cinématique baisse avec la température :

Tableau 16 : Variation de la viscosité cinématique de l'eau avec la température

T(°C)	5	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
ν (10 ⁻⁶) (m ² /s)	1.52	1.308	1.275	1.241	1.208	1.174	1.141	1.115	1.088	1.061	1.034

Tableau 17 . Quelques valeurs de la viscosité à 20 °C sous la pression atmosphérique normale.

	Viscosité dynamique	Viscosité cinématique (x10 ⁻⁶)
Ethanol	1,20 x 10 ⁻³	1,51
Benzène	0,625 x 10 ⁻³	0,741
Glycérol	1,49	1182
Mercure	1,554	0,1147
Air	18,5 x 10 ⁻⁶	15,6

V.1.3.2 La masse volumique

C'est le rapport de la masse (m) sur le volume (V) du corps considéré :

$$\rho = \frac{m}{V} \text{ (kg/m}^3\text{)}$$

Comme les liquides sont incompressibles, le volume dépend peu de la température et pas du tout de la pression. ρ diminue un peu si la température augmente (l'eau faisant exception à cette règle à $< 4^\circ\text{C}$). Les gaz sont compressibles : V augmente si T augmente et V diminue si P augmente.

Exemple : ρ varie d'un fluide à un autre : $\rho_{H_2O} = 1000 \text{ kg/m}^3$, $\rho_{Air} = 1.225 \text{ kg/m}^3$

V.2. Les différents types d'écoulement

En 1883, le physicien *Reynolds* a réalisé des expériences sur l'écoulement d'un fluide dans une conduite cylindrique rectiligne, en augmentant progressivement la vitesse du fluide et en mettant l'évidence de 02 régimes d'écoulement ; laminaire et turbulent :

$$Re = \frac{\rho.V.D}{\mu} = \frac{V.D}{\nu}$$

Avec :

Re : nombre de Reynolds (sans unité)

ρ : La masse volumique (kg/m³)

V : La vitesse du fluide (m/s)

D : Diamètre de la conduite (m)

μ : La viscosité dynamique (kg/(m.s))

ν : La viscosité cinématique m²/s

L'expérience montre que :

- si **Re < 2000** le régime est laminaire
- si **2000 < Re < 3000** le régime est intermédiaire
- si **Re > 3000** le régime est turbulent
-

V.2.1. L'écoulement laminaire

Il est décrit comme un ensemble de lames (couches) glissant les unes sur les autres d'une manière ordonnée. Au voisinage d'une surface solide, la vitesse de l'écoulement ralentit au fur et à mesure que l'on s'en approche pour finalement s'annuler au contact de celle-ci. Cette couche freinée s'appelle " la couche limite ".

Dans ce régime, la partie axiale ne se mélange pas avec la partie périphérique, la vitesse est maximale au centre de la canalisation, alors qu'elle est nulle au contact des parois.

V.2.2. L'écoulement turbulent

La turbulence est un écoulement caractérisé par une recirculation et un caractère aléatoire et désordonné apparent. Ici, les molécules axiales se mélangent avec les molécules périphériques ce qui cause l'apparition de tourbillons.

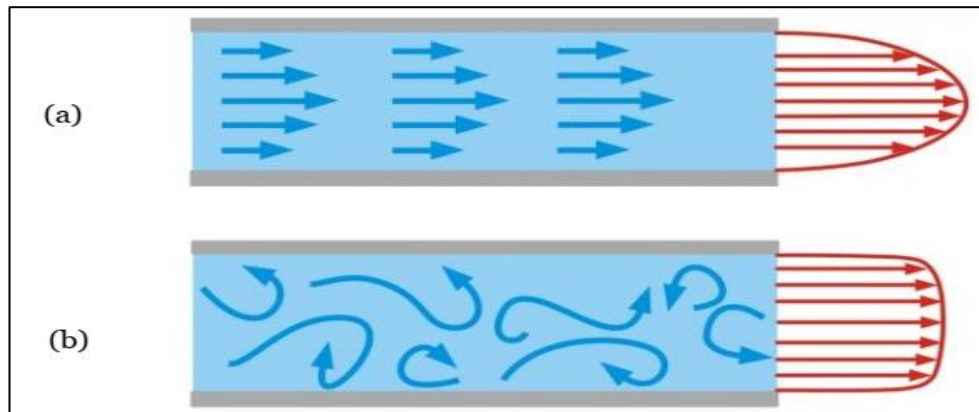


Figure 71. (a) écoulement laminaire (b) écoulement turbulent.

V.3. Nature du fluide et de l'écoulement

La loi de *Newton* sur la viscosité :

$$\tau = \mu \cdot \frac{du}{dy} \quad (\tau: \text{Contrainte de cisaillement})$$

V.3.1. Les fluides newtoniens

Pour de nombreux fluides familiers tels que l'eau et l'air, la contrainte due aux forces visqueuses est linéairement liée à la vitesse de déformation. De tels fluides sont appelés fluides newtoniens. Le coefficient de viscosité est constant quel que soit le gradient de vitesse (indépendant de la vitesse de déformation).

V.3.2. Les fluides non newtoniens

Les fluides non newtoniens ont un comportement contrainte-déformation non linéaire plus compliqué. La viscosité diminue lorsque le gradient de vitesse augmente (sang, miel, gel, peinture...).

V.3.4. Loi de Poiseuille

V.3.4.1. La vitesse d'écoulement

Le régime laminaire, dans le cas d'un liquide newtonien, suit une loi qui précise que le profil des vitesses est parabolique. La loi de Poiseuille, du nom du médecin français Jean-Léonard-Marie Poiseuille (1797-1869), fournit une relation mathématique précise entre la vitesse

d'écoulement d'un liquide dans un tuyau et sa largeur, la viscosité du liquide et la différence de pression dans le tuyau :

$$V_{\max} = \frac{r^2}{\eta} \cdot \frac{\Delta P}{\Delta L}$$

- V : vitesse d'écoulement du liquide,
- r : le rayon interne du tuyau,
- ΔP : la différence de pression entre les deux extrémités du tuyau,
- L : la longueur du tuyau
- μ : la viscosité du liquide.

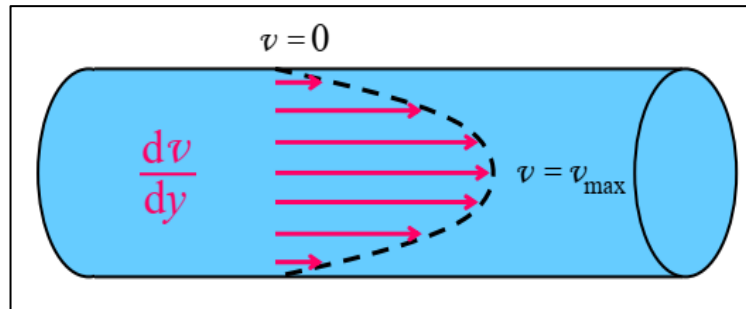


Figure 72. Profil de vitesse parabolique de l'écoulement laminaire.

V.3.4.2. Le débit d'écoulement (le flux)

Cette même loi (Loi de Poiseuille), permet également de trouver le débit d'écoulement par intégration des différentes vitesses sur le profil parabolique de section du tuyau :

$$\Phi = \frac{\pi r^4}{8\eta} \cdot \frac{\Delta P}{\Delta L}$$

Cette loi a des applications pratiques en médecine et particulièrement pour l'étude de l'écoulement dans les vaisseaux sanguins. Notez que le terme r^4 atteste du rôle essentiel joué par le rayon d'un tube dans le calcul de Φ :

- Un doublement de la largeur du tube conduit à une multiplication par 16 de la valeur de Φ (un léger élargissement d'un vaisseau sanguin obstrué peut entraîner une amélioration spectaculaire de l'écoulement sanguin)
- Elle montre les dangers de l'athérosclérose : si le rayon d'une artère coronaire est divisé par deux, la vitesse du sang sera divisée par 16.

V.3.4.3. La résistance à l'écoulement : la loi d'Ohm

La résistance à l'écoulement R_f est appelée en physiologie la résistance vasculaire. Par simple approche au courant électrique dans un conducteur :

$$\text{La loi d'Ohm : } V = R \cdot I$$

- la perte de charge ΔP joue un rôle comparable à la différence de potentiel V
- le débit Φ est équivalent à l'intensité électrique I

Il suffit simplement de trouver la résistance électrique R pour pouvoir déduire son équivalent hydraulique

$$\Delta P = \frac{\Delta L 8 \eta}{\pi r^4} \Phi \quad \text{et} \quad \Phi = \frac{\pi r^4}{8 \eta} \cdot \frac{\Delta P}{\Delta L}$$

Par division de ΔP sur Φ , on trouve :

$$R_f = \frac{\Delta L 8 \eta}{\pi r^4}$$

Tableau 18 . Quelques valeurs calculées pour certains systèmes physiologiques.

	Débit cardiaque (m ³ .s ⁻¹)	Résistance à l'écoulement (KPa.s.m ⁻³)
Cerveau	12,5.10 ⁻⁶	9,3.10 ⁻⁵
Bras et épaules	6,8.10 ⁻⁶	1,7.10 ⁻⁶
Poumons	17.10 ⁻⁶	9.10 ⁻³
Bronches	1.10 ⁻⁶	1,2.10 ⁻⁷
Coeur	4,2.10 ⁻⁶	2,8.10 ⁻⁶
Rate	8,3.10 ⁻⁶	1,3.10 ⁻⁶
Intestins grêle	8,8.10 ⁻⁶	1,2.10 ⁻⁶
Reins	18,3.10 ⁻⁶	6,4.10 ⁻⁵

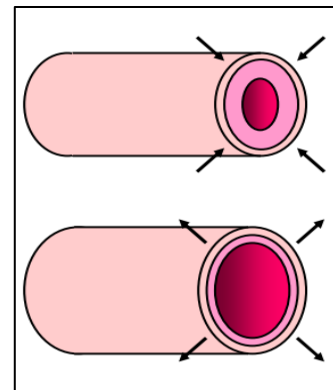
V.3.4.5. Applications

L'hémodynamique : réflexe myogénique

La paroi des artérioles contient des cellules musculaires lisses :

- vasoconstriction : R ↑ donc P ↑ (et Q ↓)
- vasodilatation : R ↓ donc P ↓ (et Q ↑)

$$R = \frac{8 \eta l}{\mu r^4} = \frac{\Delta P}{Q}$$



Références bibliographiques

1. Audigie, C., Dupont, G., & Zonszain, F. (1998). Principes des méthodes d'analyse biochimique Broché 2. Doin.
2. Bernard, A. S., Clède, S., Emond, M., Monin-Soyer, H., & Quérard, J. (2018). Techniques expérimentales en chimie-Classes prépas et concours. Dunod.
3. Harvey, D. (2000). Modern analytical chemistry (Vol. 1). New York: McGraw-Hill.
4. Mendham, J. (2005). Analyse chimique quantitative de Vogel. De Boeck Supérieur.
5. Rouessac, F., Rouessac, A., & Daniel Cruch. (2004). Analyse chimique. Dunod.
6. Skoog, D. A., Holler, F. J., & Nieman, T. A. (2003). Principes d'analyse instrumentale. De Boeck Supérieur.
7. Skoog, D. A., & West, D. M. (2015). Chimie analytique. De Boeck Supérieur.