

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



UNIVERSITE DJILLALI LIABES
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
SIDI BEL ABBES
DEPARTEMENT DE CHIMIE



POLYCOPIE DE COURS DE CHIMIE ANALYTIQUE

Les METHODES DE DOSAGE

**Proposé par
Dr. Nacer BOUDOUAIA**

Année Universitaire 2020/2021

Avant-propos

Ce cours rassemble de façon condensée les informations essentielles sur les méthodes de dosages dans la chimie analytique. Il correspond à une partie du parcours des unités que nous dispensons au sein de notre université Djilali Liabès de Sidi Bel Abbes, dans le parcours chimie de l'eau. Ce cours est conçu pour les étudiants en chimie, pharmacie et biologie, il s'adresse également à ceux des filières scientifiques, génie des procédés, l'agroalimentaire et de l'environnement mais aussi aux techniciens et ingénieurs de laboratoires d'analyses pharmaceutiques et biologiques.

Des notions, exemples et explications ont été présentées en s'appuyant sur des informations préalablement requises pour bien comprendre les phénomènes chimiques.

L'ensemble se compose de trois parties. La première est consacrée à une introduction à la chimie analytique comportant des procédures, stratégies, champs d'action et objectifs, elle cite en outre, la classification des méthodes, la présentation et l'exploitation des résultats en chimie analytique suivie par une approche statistique en relation. La deuxième décrit les analyses qualitatives et quantitatives en matière de techniques de dosage et assurance-qualité de l'analyse, principe et champ d'application. Et la troisième a porté sur les méthodes d'analyse, volumétrie, gravimétrie et électrochimie, leurs applications à la chimie des eaux avec des exemples de dosage.

Table des matières

CHAPITRE I. INTRODUCTION A LA CHIMIE ANALYTIQUE.....	1
1. Introduction.	1
2. Procédure analytique.....	2
3. Classification des méthodes analytiques.....	2
3.1 Les méthodes classiques.	2
3.2. Les méthodes instrumentales.....	3
4. Couplage de technologies.....	4
5. Termes de base.	4
5.1. Moyenne ($\bar{X}$).	4
5.2. Ecart type de population (S).	4
5.3. Variance (V).	5
5.4. Coefficient de variation (CV).	5
5.5. Coefficient de détermination (R^2).	5
6. Validation d'une méthode.	5
6.1. Limite de linéarité (LL).	6
6.2. Limite de détection d'une méthode (LDM).	6
6.3. Limite de quantification d'une méthode (LQM).	6
6.4. Sensibilité.	6
6.5. Justesse.	7
6.6. Fidélité.....	7
6.7. Répétabilité.....	7
6.8. Reproductibilité.	8
6.9. Robustesse.	8
6.10. Spécificité.....	8
7. Systèmes d'Assurance Qualité (SAQ).	8
7.1. Description.	8
7.2. Assurance qualité.....	9
CHAPITRE II. ANALYSE QUALITATIVE ET QUANTITATIVE, TECHNIQUES DE DOSAGES.....	10
1. Description.	10
2. Méthodes quantitatives et qualitatives.	10
3. Choix d'une méthode.	11
CHAPITRE III. METHODES D'ANALYSE - VOLUMETRIE.....	13
1. Description.	13
2. Matériels et équipements.....	13
3. Classification.	14
4. Dosage Acido-Basique.....	15
4.1. Théorie du dosage.....	15
4.2. Allure des courbes acido-basiques.	16
4.2.1. Dosage d'un acide fort par une base forte.....	16
4.2.2. Dosage d'un acide faible par une base forte.....	17

4.2.3. Dosage d'une base faible par un acide fort.....	17
4.2.4. Dosage d'un acide faible diprotique par une base forte.....	18
4.3. Domaines d'applications.....	18
5. Dosage par Précipitation.	19
5.1. Description.	19
5.2. Argentimétrie (Dosage de X^- par $AgNO_3$).....	19
5.2.1. Méthode de MOHR.....	21
5.2.2. Méthode De CHARPENTIER-VOLHARD.....	22
5.3. Dosage des ions iodures.....	23
5.4. Domaines d'applications.....	24
6. Dosage par Complexometrie.	24
6.1. Description.	24
6.2. Courbes du dosage complexométrique.	25
6.3. Application.....	26
6.3.1. Détermination de la durezza d'une eau.....	26
6.3.2. Dosage complexométrique par EDTA.....	27
6.4. Domaines d'applications.....	28
CHAPITRE IV. METHODES D'ANALYSE - GRAVIMETRIQUE.....	29
1. Introduction.	29
2. Gravimétrie Par Volatilisation.....	29
2.1. Exemples d'application.....	30
2.1.1. Dosage des bicarbonates.....	30
2.1.2. Détermination du Ca^{2+} dans les eaux naturelles.....	30
2.1.3. Détermination de la pureté.....	31
3. Gravimétrie Par Précipitation.	32
3.1. Facteur gravimétrique.	33
3.2. Exemples d'application.	33
4. Domaines d'applications.....	34
CHAPITRE V.METHODES D'ANALYSE - ELECTROCHIMIE.....	35
1. Introduction.	35
2. Montages électrochimiques.....	36
2.1. Montage à 2 électrodes.	36
2.2. Montage à 3 électrodes.	37
3. Potentiometrie.....	37
3.1. Description.	37
3.1.1. Dosage par étalonnage.	38
3.1.2. Dosage par ajouts dosés.	38
3.1.3. Dosage avec réaction.	38
3.2. Dosage potentiométrique.....	38
3.3. Exemples d'applications.	40
3.4. Types de potentiométrie.....	42
3.4.1. Potentiométrie à courant nul.....	43
3.4.2. Potentiométrie à courant imposé.....	43
3.4.3. Potentiométrie à tension imposée (Amperometrie).....	44
3.4.3.1. Deux électrodes ET.....	44
3.4.3.2. Deux électrodes ET/ER.....	45

4.	Amperometrie	45
4.1.	Description.	45
4.2.	Approche thermodynamique.....	46
4.3.	Domaines d'applications.....	47
5.	Conductimétrie.	48
5.1.	Introduction.....	48
5.2.	La Conductance.	48
5.3.	Dosage conductimétrique.....	48
5.3.1.	Loi de Kohlrausch.....	49
5.3.2.	Conductivité molaire.....	50
5.3.3.	Allures des courbes du dosage conductimétrique.....	52
5.3.4.	Exemple d'application.	52
6.	Coulométrie	53
6.1.	Introduction.	53
6.2.	Catégories de coulométrie.....	54
6.2.1.	Coulométrie directe.....	54
6.2.1.1.	Coulométrie à potentiel imposé, où potentiel constant.....	54
6.2.1.2.	Coulométrie à intensité imposée, où courant constant.....	54
6.2.2.	Coulométrie indirecte.....	55
6.3.	Exemple d'application.....	56
6.3.1.	Dosage des ions ferriques.....	56
6.3.2.	Dosage en iodométrie.....	57
6.3.3.	Dosage des halogénures.....	57
6.3.4.	Dosage par bromuration.....	57
7.	Polarographie.....	58
7.1.	Description.	58
7.2.	Etude polarographique.	58
7.3.	Allure des courbes polarographique.	59
7.4.	Equation de la courbe polarographique $I=f(E)$	60
7.5.	Domaines d'application.....	61

References

CHAPITRE I.

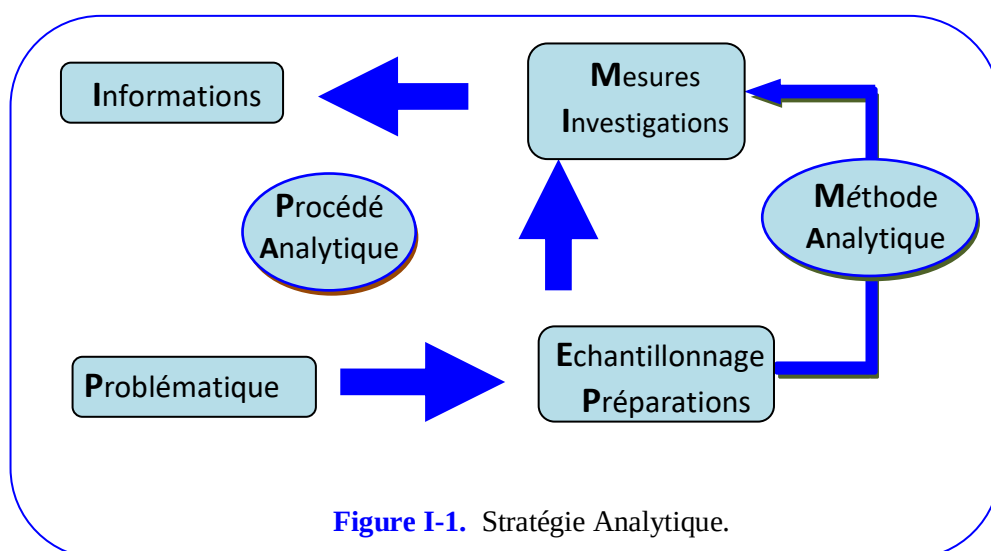
INTRODUCTION A LA CHIMIE ANALYTIQUE.

La chimie analytique est une spécialité qui permet l'identification, la caractérisation et la quantification des espèces chimiques. Elle vise également la compréhension et le développement des processus mis en jeu et les méthodes appropriées à cette analyse.

1. Introduction.

Un procès analytique s'articule sur deux volets, les méthodes et les principes, une méthode d'analyse est une large description des actes nécessaires pour bien analyser un échantillon. Le schéma suivi par une analyse repose sur un enchainement méthodologique pour bien sélectionner une méthode analytique appropriée (Fig. I-1).

Cependant, définir la problématique reste le premier point majeur de la procédure analytique, puis, établir un bon échantillonnage et des bonnes pratiques permet une fiabilité des résultats, de plus, l'échantillon doit être prélevé et traité de façon à ce que sa composition chimique ne change pas jusqu'à l'analyse.



D'autre part, le transport, le conditionnement et la conservation sont aussi des étapes très importantes pour la procédure analytiques. On compte trois types :

1. Les méthodes quantitatives fournissent des résultats de la mesure d'un signal en relation directe avec une quantité ou une activité donnée de l'analyte à examiner.
2. Les méthodes qualitatives fournissent des informations sur la présence, l'absence ou l'identification d'une information recherchée, pratiquement, son résultat ne dépend pas de la quantité de l'analyte.
3. Les Méthodes semi-quantitatives sont plus proches du concept quantitatif, elles fournissent des résultats qualitatifs extrapolés à partir de la mesure d'une donnée quantitative.

2. Procédure analytique.

Dans le but d'effectuer une analyse chimique, il est important d'établir un plan qui constitue parfaitement une procédure analytique planifiée basée sur les points suivants:

- (i). Définir le problème (une analyse qualitative et/ou quantitative, les données nécessaires utilisées, la durée de l'analyse, le cout et Budget).
- (ii). Choisir la méthode adaptée selon la qualité et la quantité de l'échantillon.
- (iii). Réaliser un échantillonnage pour analyse (conditions et préparations).
- (iv). Effectuer la mesure (après calibration et étalonnage).
- (v). Exploiter et valider des résultats.

3. Classification des méthodes analytiques.

Les méthodes analytiques se subdivisent en deux grandes familles, classiques et instrumentales, la première se classe en trois catégories, l'extraction, la précipitation et la distillation, et la deuxième, se catégorise également en trois grandes classes spectroscopiques, séparation et électro-analytiques.

3.1 Les méthodes classiques.

Elles sont largement utilisées dans des laboratoires exerçant dans plusieurs domaines. Elles se classent en trois catégories :

1. La précipitation est une technique analytique par gravimétrie, soit par précipitation ou par volatilisation en se basant principalement sur des mesures pondérales de l'analyte.

2. L'extraction consiste à séparer un ou plusieurs composants chimiques d'un échantillon solide ou liquide.

3. La distillation est un procédé de vaporisation-condensation qui permet de séparer un mélange de deux liquides en fonction de leurs températures d'ébullitions.

3.2. Les méthodes instrumentales.

Les méthodes analytiques ont connu un progrès considérable grâce à l'arrivée des équipements technologiques, contrairement aux méthodes classiques, les méthodes instrumentales sont basées sur des instruments qui mesurent des grandeurs physico-chimiques d'un composé permettant la détermination d'une propriété de ce composé. Elles se classent en trois grandes catégories :

a. Les méthodes spectroscopiques.

En utilisant une variation de radiation de nature électromagnétique, un corps est recensé par sa réflexion de la lumière en fonction de sa longueur d'onde. Elle peut être basée sur l'utilisation du visible, du proche-ultra violet ou de proche-infrarouge. Elle peut être employée pour étudier des gaz, des solides ou des solutions. On cite à titre d'exemples: UV-Visible, FTIR, Rayons X, Spectrofluorométrie, Spectrométrie de masse, RMN, Fluorescence, Phosphorescence.

b. Les méthodes de séparation.

Elles sont basées sur la séparation des constituants d'un échantillon, on cite: Chromatographie (LC-HPLC), supercritique SFC, Sur couche mince CCM, gazeuse GC, Electrophorèse.

c. Les méthodes électro-analytiques.

En appliquant un signal et /ou l'enregistrement d'une propriété électrique telles que: Potentiométrie, Conductimétrie, Coulométrie, Ampérométrie, Electrogravimétrie.

4. Couplage de technologies.

Ce couplage consiste à jumeler deux ou plusieurs techniques analytiques instrumentales avec un fonctionnement simultané, relié par des dispositifs d'interface. Ainsi, la sortie d'un instrument constitue la partie initiale de l'autre. L'un des couplages de technologies les plus performants sont la chromatographie couplée à la spectrométrie de masse. D'autres techniques de couplage ont été largement utilisées :

- La chromatographie gazeuse /spectrophotométrie infrarouge avec transformée de Fourier (GC/FTIR)
- Le couplage chromatographie liquide/résonance magnétique nucléaire (CL/RMN)
- Le couplage chromatographie liquide et chromatographie gazeuse/spectrométrie de masse en plasma induit (CL/ICP/MS).

Dans le but de répondre aux critères de performances préétablies, pour une meilleure validation d'une méthode d'analyse, une étude statistique basée sur un procès analytique normalisé et/ou reconnu est plus qu'indispensable.

5. Termes de base.

5.1. Moyenne ($\bar{X}$).

Par définition, c'est la somme des valeurs obtenues par des mesures sur le nombre de mesure. Elle permet de donner une valeur moyenne des analyses répétées n fois.

$$\bar{X} = \sum \frac{X_i}{n} \quad \text{Avec : } \bar{X} : \text{valeur moyenne, } X_i : \text{valeur expérimentale, } n : \text{nombre d'essais.}$$

5.2. Ecart type de population (S).

La dispersion des données autour de la moyenne pour une population d'échantillons est appelée écart-type de population (noté S) :

$$S = \frac{\sum \sqrt{X_i - (\bar{X})^2}}{\sqrt{n}} \quad \text{Où } X_i, \bar{X}, n : \text{sont définis précédemment.}$$

5.3. Variance (V).

Statistiquement, la variance est le facteur le plus important pour évaluer la qualité des données, elle est définie par une simple équation :

$$V = S^2 \quad \text{Avec } S : \text{Ecart type de population}$$

5.4. Coefficient de variation (CV).

Le Coefficient de variation est défini comme un rapport entre l'écart type (S) et la moyenne (X) multiplié par 100.

$$CV \% = \frac{S}{X} \cdot 100$$

5.5. Coefficient de détermination (R²).

Le R² donné algébriquement par le carré du coefficient de corrélation linéaire r , c'est un indicateur qui permet de juger la qualité d'une régression linéaire simple. Il est compris entre 0 et 1 soit une corrélation médiocre à une excellente corrélation.

6. Validation d'une méthode.

La validation d'une méthode analytique est la reconnaissance de son aptitude à satisfaire l'usage attendu en routine. Le but de la validation d'une méthode analytique est de prouver que les résultats des mesures obtenues par cette méthode remplissent les objectifs qui lui ont été assignés et de se donner tout les moyens de contrôle pour une meilleure performance de mesure.

Dans une méthode analytique, le calcul permet de prévoir le résultat de l'analyse à partir des conditions opératoires initiales. On peut aussi comparer l'analyte à une série d'étalon de concentrations connues. Ou également, le comparer à une série d'étalon de référence ayant une composition qui lui ressemble.

D'autre part, l'erreur sur une mesure se classe en deux temps : erreur systématique et autre aléatoire. L'erreur systématique au cours d'une mesure se fait d'une façon constante et prévisible. Par contre, l'erreur aléatoire, se produit d'une façon aléatoire et reste imprévisible. Cependant, la valeur juste ou vraie c'est la valeur sans erreur parfaitement mesurée. L'élaboration d'un modèle statistique permet d'évaluer quantitativement les paramètres métrologiques définis à partir des résultats de mesures obtenus, qui peuvent être visualisés graphiquement, suivant la méthode du profil adopté.

6.1. Limite de linéarité (LL).

Elle est définie comme le niveau de mesure le plus fiable qu'on puisse employer en prenant en considération tous les paramètres analytiques.

6.2. Limite de détection d'une méthode (LDM).

Dans les conditions expérimentales, la limite de détection d'un analyte est la plus basse concentration ou teneur non quantifiée pouvant être détectée, elle est égale à :

$$LDM = 3.S \quad \text{Avec } S : \text{écart type}$$

6.3. Limite de quantification d'une méthode (LQM).

Dans les conditions expérimentales de la méthode analytique, la limite de quantification est la plus petite concentration ou teneur de l'analyte pouvant être quantifiée avec une fiabilité acceptable. Elle définit somme suit :

$$LQM = 10.S \quad \text{Avec } S : \text{écart type}$$

6.4. Sensibilité.

Une méthode analytique est dite sensible, lorsqu'un faible changement de concentration ou de la quantité entraîne une forte variation du signal. Plus la sensibilité sera grande plus il sera

plus simple de différencier entre des échantillons de concentrations voisines, et permettra d'obtenir des LDM et LQM plus basses.

6.5. Justesse.

Elle est donnée comme l'écart entre la valeur de la mesure et la valeur vraie de la grandeur mesurée ((Fig. II-1). Elle est définie comme :

$$\text{Justesse (\%)} = 100 (\%) - \text{Erreur relative (\%)}$$

Avec : Erreur relative : $(\%) = \frac{v_o - v_s}{v_s} \cdot 100$

Où v_o : Valeur moyenne observée. ; v_s : valeur suggérée.

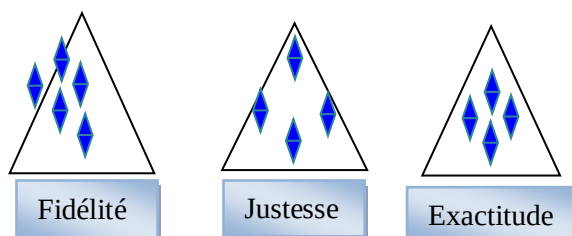


Figure I.2. Illustration entre fidélité, justesse et Exactitude.

6.6. Fidélité.

C'est l'accord entre les résultats des mesures obtenus en appliquant la procédure analytique plusieurs fois dans des conditions opératoires définies. Une faible fidélité est traduite par un écart type important. Cette notion s'exprime sous forme de répétabilité et reproductibilité.

6.7. Répétabilité.

Une mesure analytique a une répétabilité élevée si les résultats obtenus en suivant la même procédure dans les mêmes conditions de mesure (même méthode, même équipements et même laboratoire) subissent des variations mineures.

6.8. Reproductibilité.

Une mesure analytique est reproductible si les résultats obtenus en modifiant les conditions de mesures (différents laboratoires, différents opérateurs, et équipements différents) subissent des variations mineures.

6.9. Robustesse.

Une méthode analytique est dite robuste, si au cours des mesures, des variations minimales dans la pratique expérimentale ne provoquent aucun changement des résultats d'une mesure. Elle permet aussi d'optimiser les conditions opératoires d'une méthode.

6.10. Spécificité.

Une méthode analytique est spécifique si le résultat de la mesure n'est pas influencé par des espèces physicochimiques autres que l'échantillon considéré.

7. Systèmes d'Assurance Qualité (SAQ).

7.1. Description.

La fiabilité et la validation d'une méthode analytique est actuellement un des objectifs majeurs pour la démonstration de la compétence des laboratoires accrédités. Ce facteur est fortement lié à la crédibilité vis à vis le client en matière de performance et de confiance pour un passage de l'analyse qualitative à l'analyse quantitative. C'est pour ça, les critères de choix sont de plus en plus tendus, Aujourd'hui, Lors d'une analyse, le premier objectif est d'avoir un résultat pertinent à faible coût. En plus, on compte au moins quatre critères expliquant comment organiser l'assurance de la qualité au laboratoire :

- Les Bonnes pratiques de laboratoire (BPL).
- Le Guide de bonne exécution des analyses (GBEA).
- L'accréditation suit les principes de la norme ISO 17025 et permet d'assurer la compétence d'un laboratoire qui applique un ensemble de recommandations normalisées.
- La certification de service s'appuie sur les normes ISO 9000 et s'applique à une entreprise dans son ensemble et au laboratoire qui s'y rattache.

7.2. Assurance qualité.

D'après la norme ISO 8402-94, l'assurance qualité c'est « l'Ensemble des activités préétablies et systématiques mises en œuvre dans le cadre du système qualité, et démontrées en tant que de besoin, pour donner la confiance appropriée en ce qu'une entité satisfera aux exigences pour la qualité. ». La norme ISO 9000 (2005) définit l'assurance qualité comme « partie du management de la qualité visant à donner confiance en ce que les exigences pour la qualité seront satisfaites ».

L'assurance-qualité est basée principalement sur les stratégies, les procédures, les actions et les attitudes nécessaires pour satisfaire un maintien et un développement de la qualité. Elle est approuvée en vue de garantir une qualité du produit ou du service à ses clients. Cependant, elle est mise à la disposition générale sous forme d'un manuel, où sont notés, les objectifs atteints en matière de qualité et les méthodes utilisées pour réaliser ces objectifs. Ce manuel regroupe aussi, les éléments relatifs à l'organisation, aux actions, les procédures et les moyens mis en œuvre pour satisfaire une qualité constante et permanente.

CHAPITRE II.

ANALYSE QUALITATIVE ET QUANTITATIVE, TECHNIQUES DE DOSAGES.

1. Description.

L'analyse chimique est un ensemble de méthodes et techniques utilisées dans le but d'identifier et quantifier un échantillon à analyser. Elle met en œuvre des méthodes d'analyses de pointe parfois très coûteuses. Avant l'analyse, l'étape de l'échantillonnage, prélèvements, préparation et purification sont plus que nécessaires.

Les techniques analytiques nécessitent, en revanche, une étape essentielle, celle de l'étalonnage à partir de standards afin de pouvoir déterminer une propriété, ensuite la valider pour une meilleure fiabilité. Ces analyses peuvent être qualitative (caractérisation) ou quantitative (dosage).

On distingue deux types de méthodes analytiques, les méthodes chimiques (volumétrie et gravimétrie) et les méthodes physico-chimiques basées sur des processus chimiques et électrochimiques (Potentiométrie, ampèremétrie et conductimétrie), par contre les méthodes physiques (UV-Vis, FTIR, RX...) utilisent des propriétés purement physiques.

Fondamentalement, l'analyse qualitative permet, en faite, l'identification des substances présentes dans un composé, alors que l'analyse quantitative sert à doser les éléments qui le constituent.

Exemple : *L'identification du chlorure dans le NaCl est une analyse qualitative, tandis que, l'analyse quantitative est le dosage du pourcentage massique des chlorures présent dans cet échantillon.*

2. Méthodes quantitatives et qualitatives.

Par définition une étude qualitative est une méthode descriptive basée principalement sur des expériences et leurs interprétations afin d'expliquer un phénomène en recueillant des informations sur un sujet sans le mesurer. Les données qualitatives sont souvent exprimées

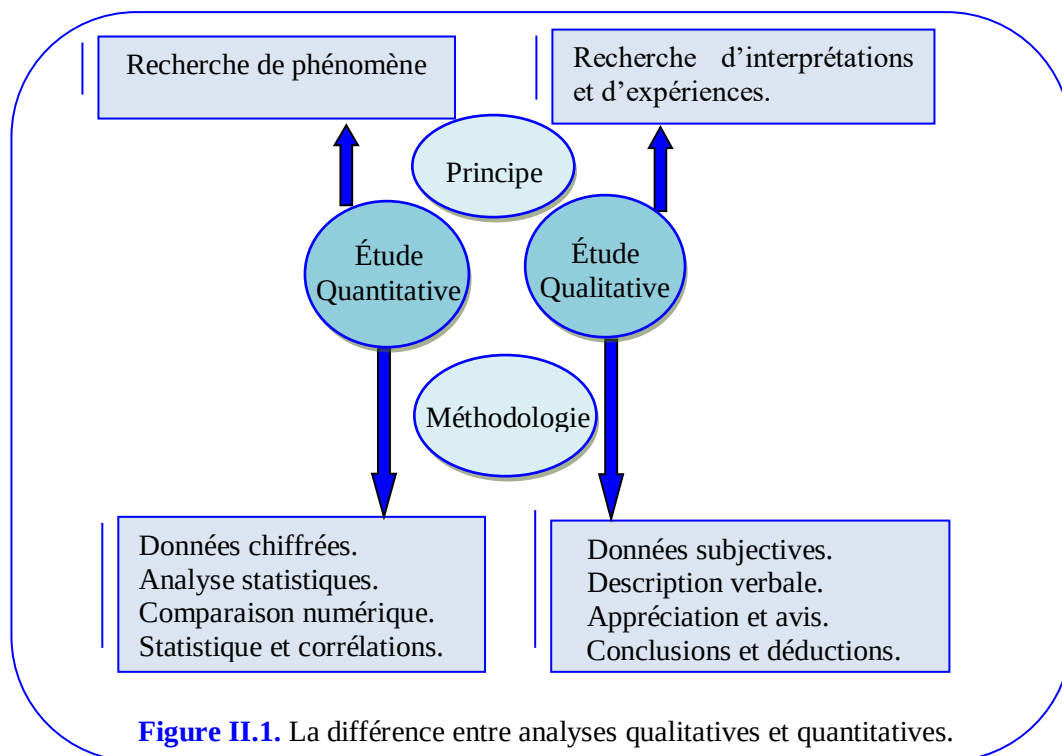
par des appréciations, des impressions et des avis. Elles ne sont pas mesurables statistiquement et plus difficiles à analyser.

Par contre, une étude quantitative permet de prouver des faits, à partir d'une collecte brute et concrète en mode numérique. Elle a pour but de prouver et de quantifier un phénomène. Les données d'une étude quantitative sont généralement exprimées en chiffres sous forme de tableaux statistiques ou de courbes.

Les méthodes quantitatives et qualitatives sont des approches complémentaires associées pour obtenir des résultats complètes, détaillés et globales. Les résultats quantitatifs fournissent une large vision du sujet, alors que celles des résultats qualitatifs apportent plus de détails et d'informations. Il s'agit pour son auteur de bien distinguer la première de la seconde.

3. Choix d'une méthode.

Le choix d'une méthode est basé principalement sur la problématique posée. Cependant, la formulation d'une hypothèse est établit en premier lieu sur l'approche qualitative en recueillant des infos sur le sujet, suivie par une étude quantitative pour la valider, en matière, des données numériques et des modèles statistiques (Fig. II-1).



D'une part, l'analyse quantitative permet de déterminer les quantités d'éléments ou de composés, présents dans un volume. Comme il a été déjà dit précédemment, elle est complémentaire à l'analyse qualitative qui cherche la composition élémentaire des éléments ou composés où l'on cherche seulement la présence d'un tel élément, ou composé. Ces données sont en pourcentage massique pour les solides et pour les liquides en concentration molaire.

Exemples :

- 1. Une analyse quantitative consiste à déterminer s'il existe dans un alliage par exemple, du Cu, Zn, Pb et Fe, autrement dit dans 100 parties de cet alliage combien renferment de chacun de ces métaux.*
- 2. Une analyse quantitative consiste à déterminer la présence dans une eau, de la chaux, de la magnésie, du fer, de l'aluminium, de la silice, des chlorures, de sulfates, de nitrates, etc., combien un litre d'eau contient de chacun de ces éléments ou groupes d'éléments.*

D'autre part, l'étude qualitative s'oppose à l'étude quantitative, elle suit les étapes suivante : premièrement, définir le problème à résoudre, construire ensuite, le plan de l'étude, collecter les informations, analyser les résultats et finalement mettre en forme la présentation des résultats détaillées dans un rapport. Elle vise la présence ou l'absence d'une substance, sans déterminer sa masse ou sa concentration.

Exemple :

La présence du cuivre dans une analyse qualitative est indiquée par une couleur bleu-vert de la flamme.

Au vu de cette synthèse, l'analyse quantitative doit être obligatoirement précédée d'une analyse qualitative.

CHAPITRE III.

METHODES D'ANALYSE - VOLUMETRIE.

1. Description.

Le dosage est une technique volumétrique de l'analyse quantitative permettant la détermination de la concentration d'une solution inconnue, dans un échantillon, déduite de la mesure du volume d'une autre solution de concentration connue. Elle est basée sur la stoechiométrie d'une réaction chimique quelconque :



Pour une solution A de concentration inconnue C_A , le dosage volumétrique permet de déterminer C_A par une réaction totale entre la solution A et la solution B.

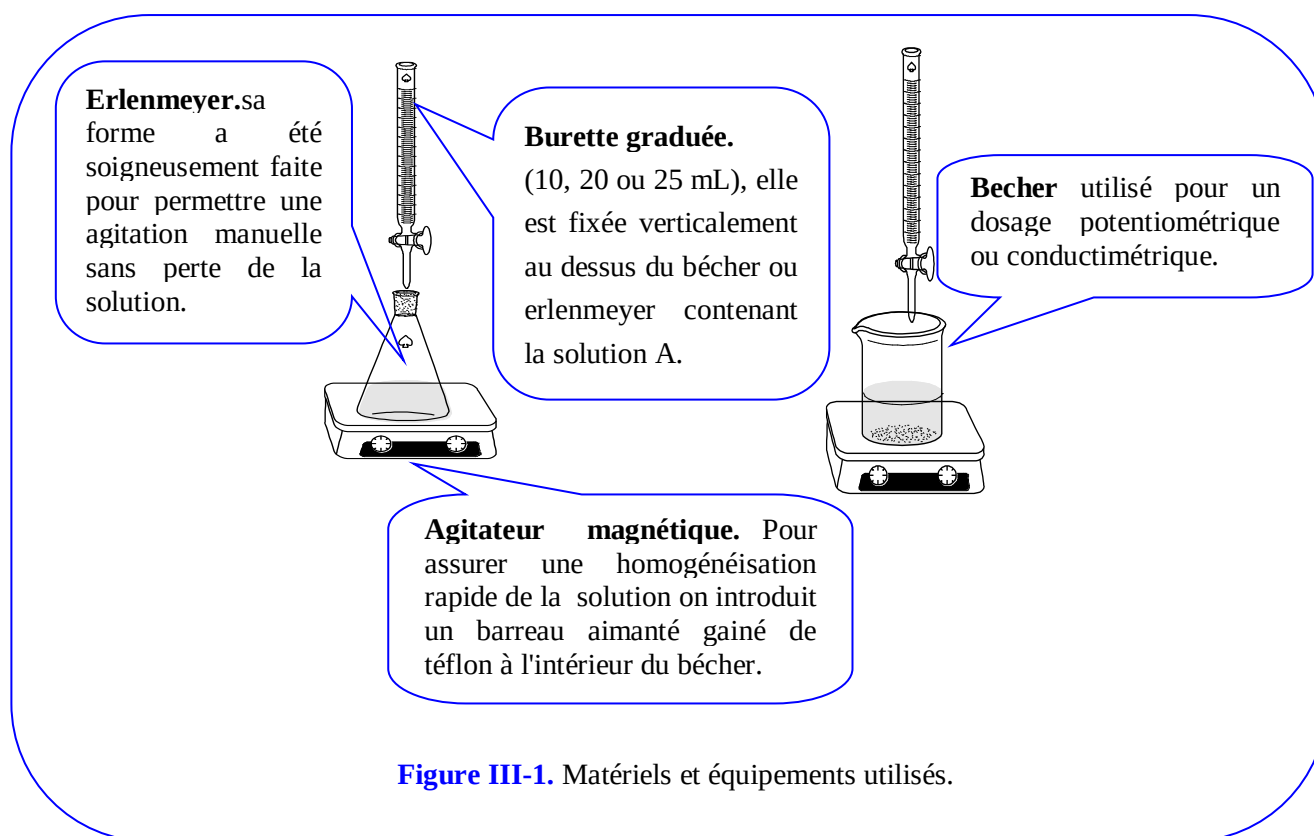
Expérimentalement, on ajoute progressivement goutte à goutte un volume V_B de la solution B de concentration connue C_B , dans une solution A de volume V_A connu. L'équivalence a lieu lorsque les réactifs ont été mélangés dans les proportions stoechiométriques. V_e appelé volume équivalent est le volume de solution B versé pour atteindre l'équivalence. La concentration C_A se déduit de la relation bilan relative au dosage.

A l'équivalence :

$$n_A = \frac{x \cdot n_B}{y} = \frac{(x \cdot C_B \cdot V_B)}{y}$$
$$C_A \cdot V_A = \frac{(x \cdot C_B \cdot V_B)}{y} \Rightarrow C_A = \frac{\left[\frac{(x \cdot C_B \cdot V_B)}{y} \right]}{V_A}$$

2. Matériels et équipements.

Un dosage volumétrique s'effectue en utilisant des instruments appropriés couramment utilisés : pipette, burette, éprouvette graduée, bécher et erlenmeyer, représenté sur la Fig.III-1.



Pour réussir l'analyse volumétrique, nous devrions remplir les critères suivants:

- (i) La réaction étudiée doit être complète à l'équivalence et sans réactions secondaires;
- (ii) Le point d'équivalence doit être stable et détectable ;
- (iii) La vitesse de réaction doit être suffisante et pratique ;

3. Classification.

Les analyses volumétriques sont classées selon quatre grandes familles :

- 1°. Les réactions acido-basiques. $HA + B \rightleftharpoons HB^+ + A^-$
- 2°. Les réactions de précipitations. $M_{(aq)} + X_{(aq)} \rightleftharpoons AX_{(s)}$
- 3°. Les réactions d'oxydation-réductions. $Ox_1 + Red_2 \rightleftharpoons Red_1 + Ox_2$
- 4°. Les réactions de complexations. $M_{(aq)} + nL_{(aq)} \rightleftharpoons MLn_{(aq)}$

4. Dosage Acido-Basique.

Lors d'un dosage acido-basique, de la solution acide A par une solution base B (ou inversement), les solutions sont généralement incolores, à l'équivalence, il n'y a aucun changement de couleur, c'est pour ça, on utilise alors un indicateur coloré, une substance chimique colorée qui change de couleur en présence de la solution A ou B.

Un indicateur coloré acido-basique correspond à un couple acide-base AH/A^- dont les formes acides et basiques ont des couleurs différentes, suivant le pH du milieu dans lequel l'indicateur va se trouver, la forme acide AH ou la forme basique A^- va prédominer (Tableau III-1), selon la réaction suivantes :

$$\log \frac{[AH]}{[A^-]} = pK_a - pH$$

La forme acide AH prédomine donc si $pH < pK_a - 1$ et la forme basique si $pH > pK_a + 1$.

Tableau III-1. Les indicateurs colorés les plus utilisés.

Indicateur	Domaine pH	pKa	Forme acide	Forme basique
Violet de méthyle	0,0-1,6	0,8	jaune	bleu
Bleu de thymol	1,2- 2,8	1,6	rouge	jaune
Jaune de méthyle	2,9- 4,0	3,3	rouge	jaune
Hélianthine	3,1- 4,4	4,2	rouge	jaune
Vert de bromocresol	3,8- 5,4	4,7	jaune	bleu
Rouge de méthyle	4,2- 6,2	5,0	rouge	jaune
Rouge de chlorophenol	4,8- 6,4	6,0	jaune	rouge
Bleu de bromothymol	6,0- 7,6	7,1	jaune	bleu
Rouge de phénol	6,4- 8,0	7,1	jaune	rouge
Mauve de crésol	7,4- 9,0	8,3	jaune	mauve
Bleu de thymol	8,0- 9,6	8,9	jaune	bleu
Phénolphthaléine	8,0- 9,8	9,7	incolore	rose
Thymolphthaléine	9,3-10,5	9,9	incolore	bleu
Jaune d'alizarine	10,1-12,0	11,0	jaune	rouge

4.1. Théorie du dosage.

Le dosage est constitué de 4 zones :

→ **Zone 1.** Etape initiale (c-à-d., avant tout ajout de titrant) : Une solution initiale A est placée dans un bécher ou erlenmayer.

- **Zone 2.** Avant le point d'équivalence : on ajoute le titrant B, mais avant d'atteindre le point d'équivalence, seulement la quantité A serait présente en quantité mesurable.
- **Zone 3.** Au point d'équivalence : La quantité de réactif ajoutée est équivalente à la quantité de la substance à doser.
- **Zone 4.** Après le point d'équivalence, dans cette zone, la quantité de réactif ajoutée est beaucoup plus importante que la quantité de substance à doser.

Parmi Les dosages acido-basiques, les plus couramment décrits sont :

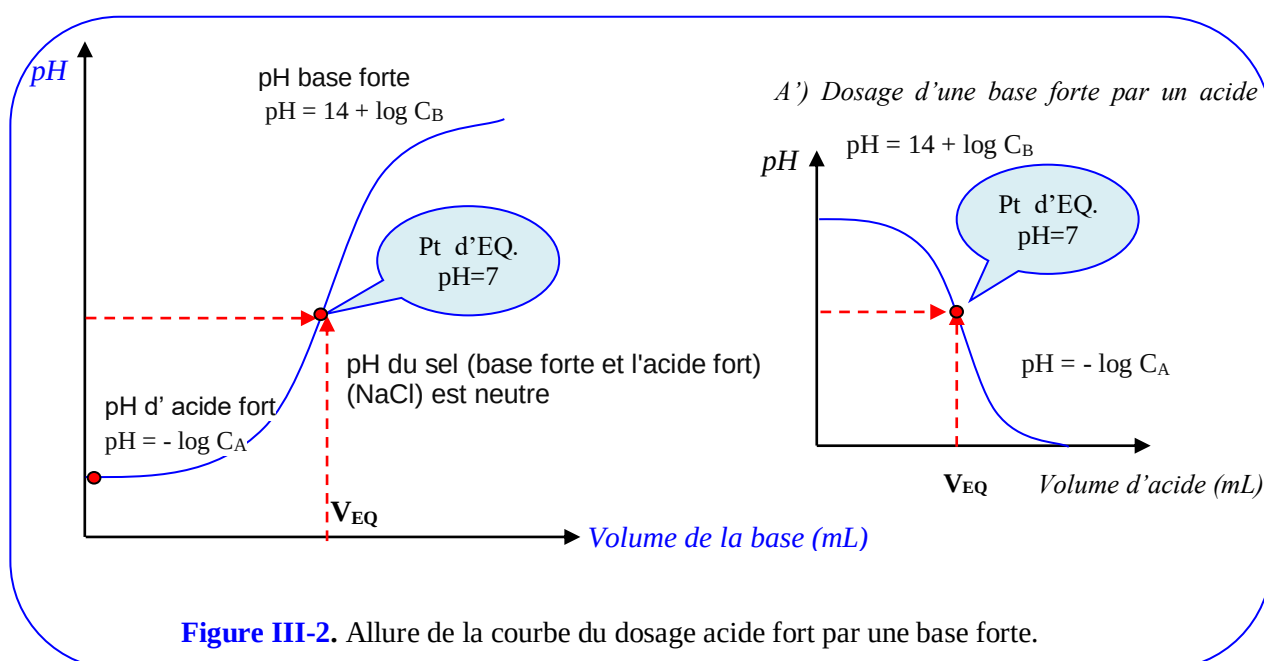
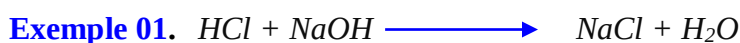
- A)** Dosage d'un acide fort par une base forte.
- B)** Dosage d'un acide faible par une base forte.
- C)** Dosage d'une base faible par un acide fort.
- D)** Dosage d'un acide faible polyprotique par une base forte.

Lors du dosage acido-basique, au point l'équivalence, les quantités de matière des réactifs sont en proportions stœchiométriques, traduit par un saut de pH, déterminé par un changement de couleur dû à l'indicateur coloré.

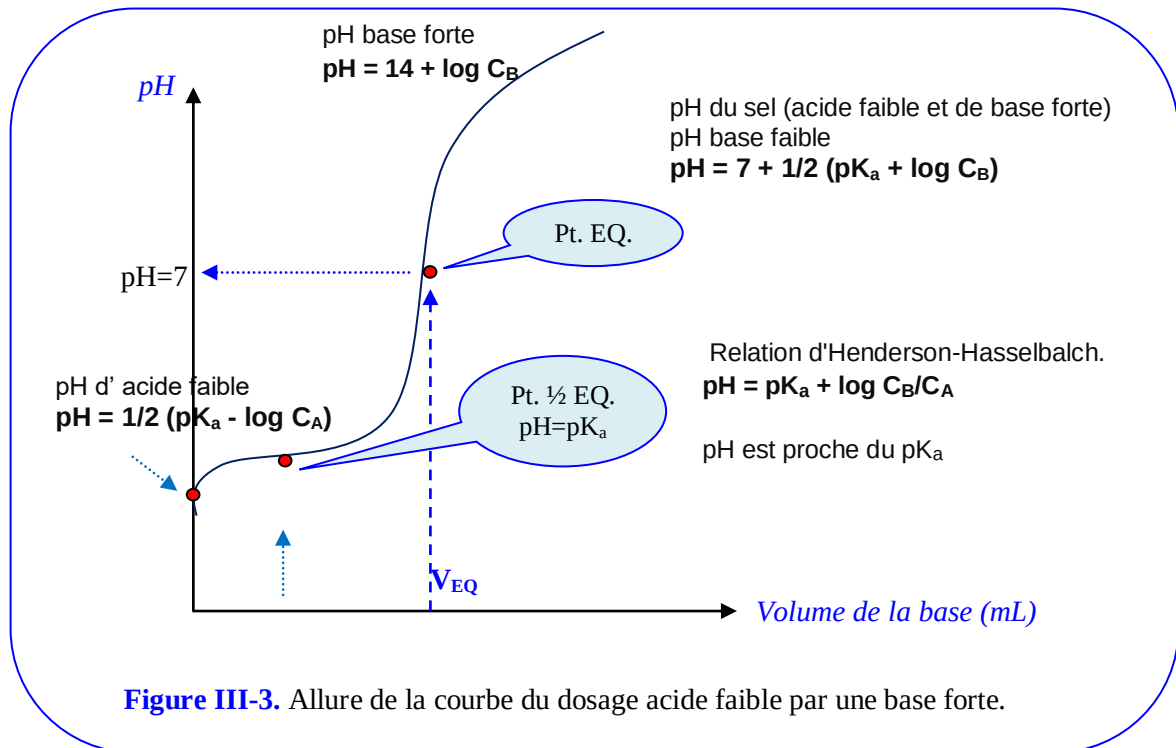
4.2. Allure des courbes acido-basiques.

L'allure traduit l'évolution du pH au fur et à mesure de l'ajout de solution titrante.

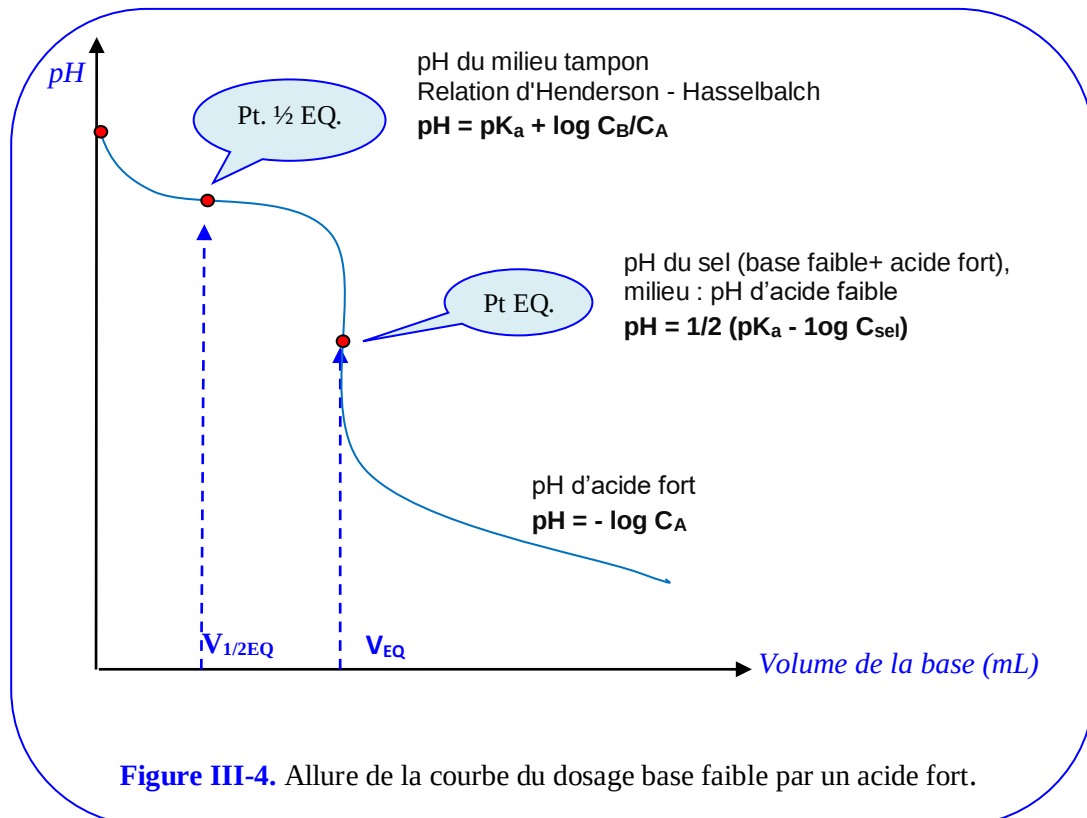
4.2.1. Dosage d'un acide fort par une base forte.



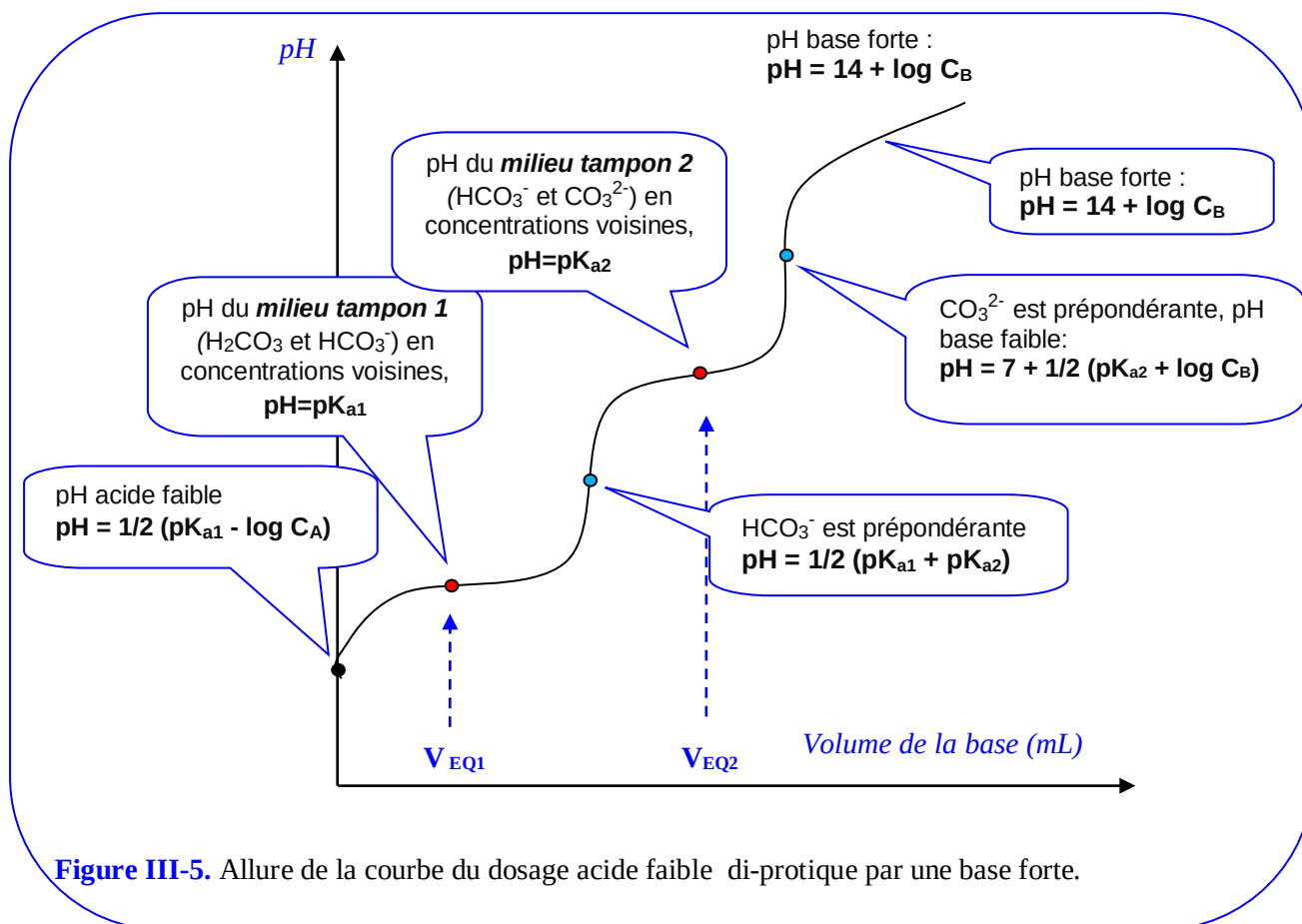
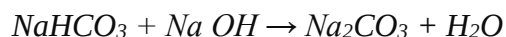
4.2.2. Dosage d'un acide faible par une base forte.



4.2.3. Dosage d'une base faible par un acide fort.



4.2.4. Dosage d'un acide faible diprotique par une base forte.



4.3. Domaines d'applications. Le tableau suivant regroupe quelques applications utilisant le dosage acido-basique.

Tableau III-2. Domaines d'applications du dosage acido-basique.

Domaines	Applications Dosage acido-basique
Agroalimentaire	Déterminer l'alcalinité dans l'eau, Déterminer la teneur de l'acide dans le vin, le lait et les jus de fruits.
Nucléaire	Déterminer l'acide borique dans les fluides de refroidissement.
Pharmaceutique	Déterminer les ingrédients actifs des médicaments ou des matières premières.
Galvanoplastie	Déterminer l'acidité libre ou totale dans les bains.
Pétrolières	Déterminer du TAN (indice d'acide total) et TBN (indice de base total) : les huiles comestibles et non comestibles et les graisses.

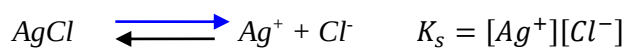
5. Dosage par Précipitation.

5.1. Description.

Une réaction de précipitation est une réaction ionique, qui se produit entre deux ions d'une molécule insoluble, ces deux ions réagissent pour former un solide non dissocié appelé précipité.

En faite, il s'agit d'une réaction totale instantanée par formation d'un précipité, la fin de cette réaction correspond à la formation d'un autre précipité d'une couleur différente de celle du précipité formé au cours du dosage. Le deuxième précipité est formé lorsque la réaction est complète. La réaction de précipitation est de nature quantitative avec une condition $K \gg 1$, le point d'équivalence peut être déterminé par des dosages : colorimétriques, potentiométriques et conductimétriques. La formation du précipité est conditionnée par la saturation de la solution (Si la solution n'est pas saturée, il n'y a pas formation de précipité). Le quotient réactionnel Q_r est donc inférieur au K_s .

Exemple : Soit la réaction suivante:



Fondamentalement :

- Pour une solution saturée : $K_s = [Ag^+][Cl^-]$
- Pour une solution insaturée : $Q_r = [Ag^+][Cl^-] < K_s$
- La formation du précipité est conditionnée par : $Q_r \geq K_s$
- Le système évolue vers un état d'équilibre où : $Q_r = K_s$

K, constante d'équilibre, Ex : K_a (acides).

Q, quotient réactionnel, il est exprimé pour un temps donné.
Q permet de connaître l'évolution du système et le sens spontané d'évolution d'une réaction,

5.2. Argentimétrie (Dosage de X^- par $AgNO_3$).

L'argentimétrie est un dosage volumétrique par précipitation faisant intervenir les nitrates d'argent selon la réaction de dissociation suivante :



Une courbe du dosage argentométrique passe par 3 zones chacune relatives à une étape du dosage: avant, à et après l'équivalence (Figure III-6).

1. Avant Point d'équivalence.

Calcul de la concentration de l'analyte à partir de sa concentration initiale et des données volumétriques. $[Ag^+]$ est alors obtenue en substituant la concentration de l'analyte dans l'expression du produit de solubilité.

2. Au point d'équivalence.

$[Ag^+]$ et $[analyte]$ existent selon les proportions stoechiométriques, $[Ag^+]$ est dérivée du produit de solubilité.

3. Après point d'équivalence.

La concentration analytique de l'excès d' $AgNO_3$ est calculée. On la considère comme équivalente à sa concentration à l'équilibre.

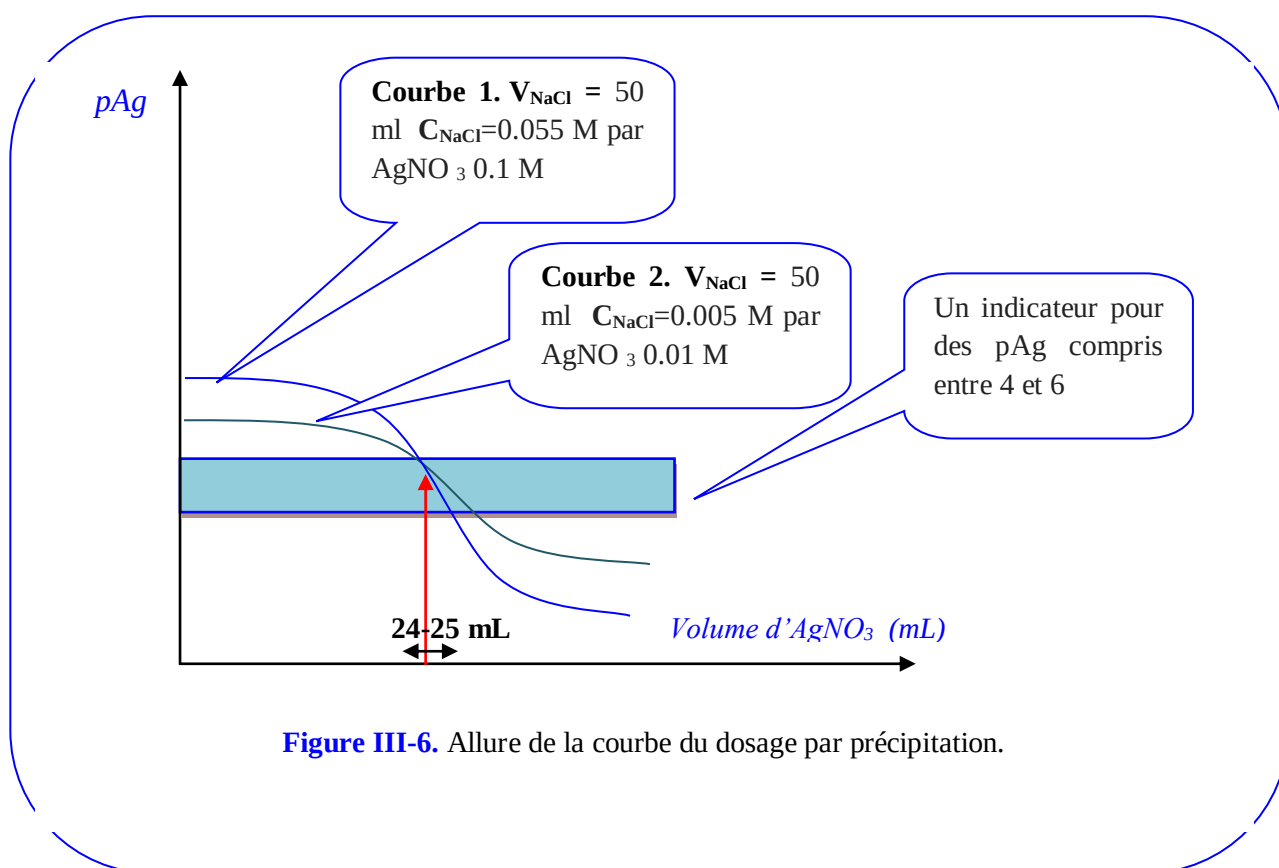
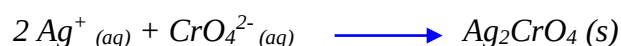


Figure III-6. Allure de la courbe du dosage par précipitation.

Il existe deux méthodes des dosages argentimétriques, (i) méthode de MOHR et (ii) méthode de CHARPENTIER-VOLHARD.

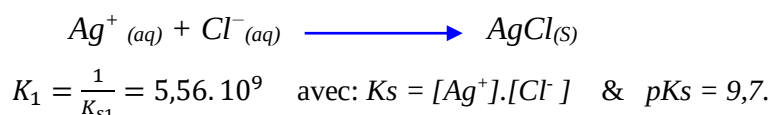
5.2.1. Méthode de MOHR.

Une technique qui consiste à faire précipiter les ions chlorures d'une solution de NaCl de concentration connue, par ajout d'une solution AgNO_3 à étalonner. En utilisant les chromates de potassium, K_2CrO_4 comme indicateur où les ions CrO_4^{2-} réagissent avec les ions Ag^+ pour donner un précipité rouge brique de chromate d'argent, selon la réaction suivante :

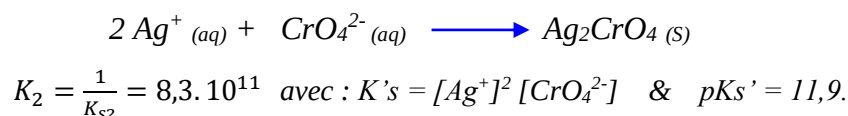


Le dosage des ions Cl^- dans l'eau de mer est réalisé en utilisant une solution aqueuse de AgNO_3 préalablement étalonnée, le point équivalent étant détecté grâce à l'introduction, dans l'eau de mer à titrer, de chromate de potassium, K_2CrO_4 , qui donne une coloration rouge-orange dès que le terme est dépassé (Figure III-7).

- Un précipité chlorure d'argent de couleur blanche se forme selon la réaction suivante:



- Un précipité de couleur rouge de chromate d'argent se forme selon la réaction suivante:



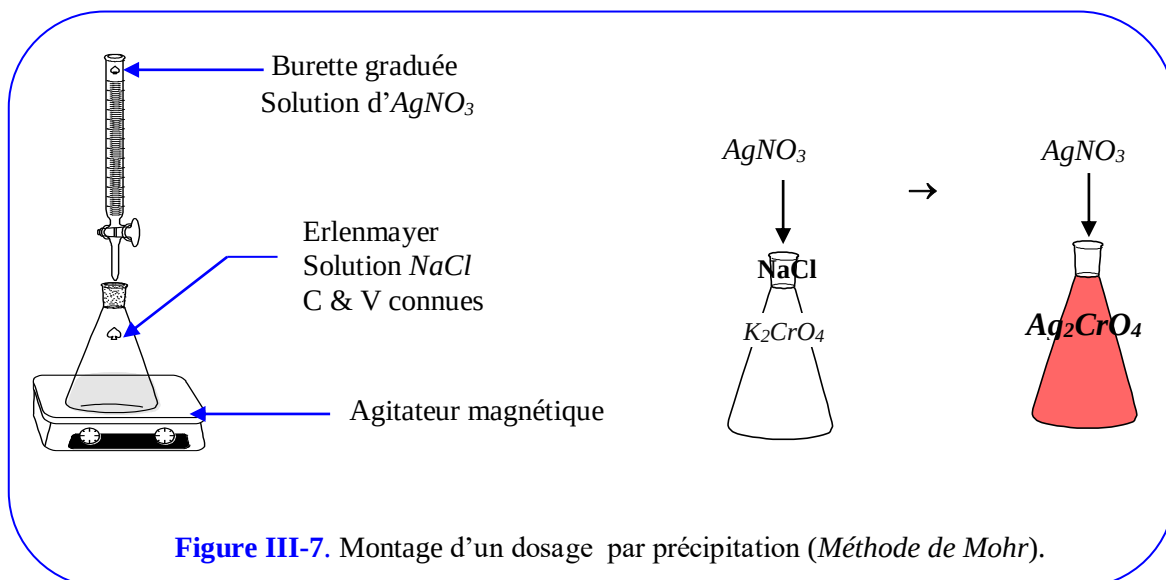
On remarque la disparition de Ag_2CrO_4 de couleur rouge, en plus de la formation d'un précipité AgCl de couleur blanche; avec l'apparition d'une couleur jaune due à la présence des ions CrO_4^{2-} , selon la réaction :



Indicateur
coloré

Les ions Ag^+ réagissent avec les ions Cl^- .

Après épuisement des ions Cl^- , les ions Ag^+ réagissent alors avec les ions CrO_4^{2-} .



On dose une solution d'ions Cl^- par une solution de AgNO_3 en présence de K_2CrO_4 , le K_2CrO_4 donnera un précipité rouge lorsque l'équivalence sera atteinte (quand tous les ions chlorures auront réagi). Le chromate d'argent est plus soluble que le chlorure d'argent, car le précipité de chromate d'argent disparaît au profit du précipité de chlorure d'argent.

Les résultats sont :

$$\text{Teneur en chlorures (mg de Cl par litre d'eau)} : T_{\text{Cl}} = (V_{\text{AgNO}_3} \cdot N_{\text{AgNO}_3}) \cdot 10 \cdot M_{\text{Cl}}$$

$$\text{Teneur en NaCl (mg de NaCl par litre d'eau)} : T_{\text{NaCl}} = (V_{\text{AgNO}_3} \cdot N_{\text{AgNO}_3}) \cdot 10 \cdot M_{\text{NaCl}}$$

Remarque. Le domaine de pH pour lequel on peut utiliser la méthode de Mohr est restreint au domaine : $6,5 < \text{pH} < 7,5$.

5.2.2. Méthode de CHARPENTIER-VOLHARD.

En présence d'acide nitrique HNO_3 , les chlorures (concentrations connues) sont précipités par une solution AgNO_3 (concentration connue). L'excès d' AgNO_3 est déterminé par une solution titrée de sulfocyanure de potassium (KSCN) ou d'ammonium en présence d'alun ferrique ($\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$).

En pratique :

Dans un erlenmayer, on met 100 mL de l'échantillon à analyser, on ajoute ensuite des nitrate d'argent AgNO_3 de concentration et Volume connues. Puis, on Introduit 5 ml d' HNO_3 pur et 2 ml de la solution d'alun ferrique.

Dans la burette, une solution titrée de sulfocyanure de potassium est versée goutte à goutte en agitation continue jusqu'à l'apparition d'une coloration rouge persistante.

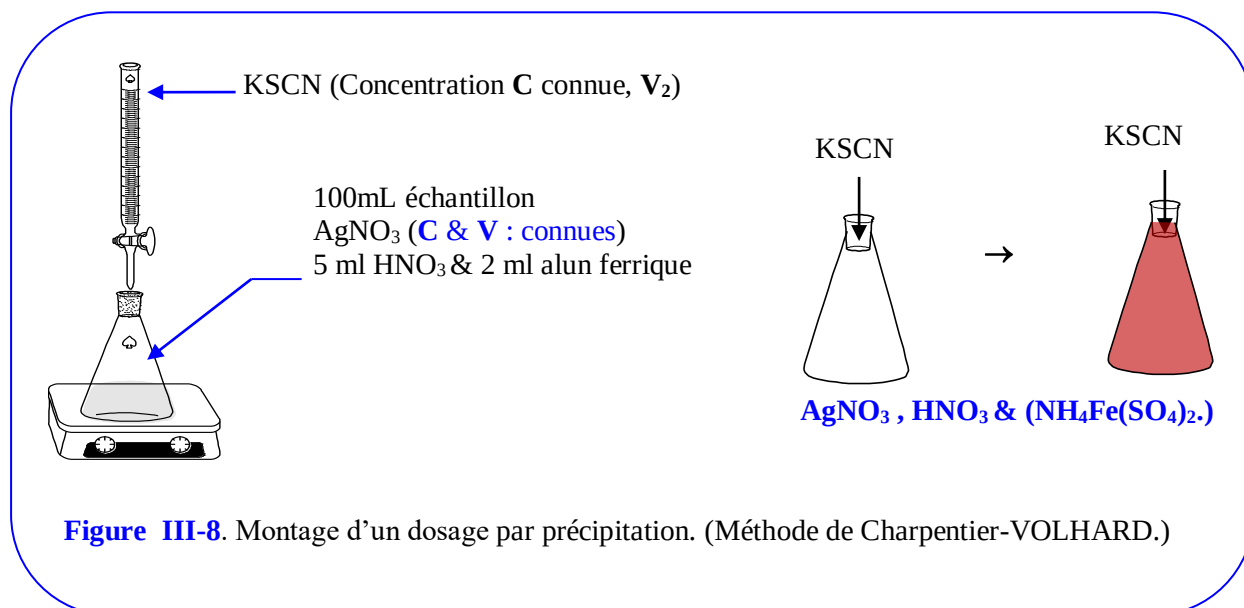


Figure III-8. Montage d'un dosage par précipitation. (Méthode de Charpentier-VOLHARD.)

Les résultats sont comme suit :

Teneur en chlorures (mg de Cl par litre d'eau) :

$$T_{Cl} = \frac{[(V_1 - V_2) \cdot 0,1 \cdot 1000 \cdot M_{Cl}]}{V}$$

Teneur en chlorure de sodium (mg de NaCl par litre d'eau) :

$$T_{Cl} = \frac{[(V_1 - V_2) \cdot 0,1 \cdot 1000 \cdot M_{NaCl}]}{V}$$

V₁ : Volume (AgNO₃ ajouté). V₂ : Volume (KSCN versé). V : Volume (prise d'essai) en ml.

0,1 : Titre de
AgNO₃ et KSCN.

5.3. Dosage des ions iodures.

Le ¹³¹I est un élément radioactif volatil responsable des cancers de la thyroïde. En le saturant, avec un autre isotope non radioactif ¹²⁷I, par ingestion de comprimé d'iodure de potassium KI, on aura un décroissement de 90% de l'absorption ¹³¹I.

On titre par précipitation des ions iodures (dans le comprimé KI 130 mg par une solution titrante AgNO₃). Selon la réaction suivante :



$$K = \frac{1}{[Ag^+][I^-]} = \frac{1}{K_s} = 10^{16,2}$$

K est très important, la réaction est donc quantitative. L'iodure d'argent AgI est un solide ionique jaune peu soluble dans l'eau dont le pK_s vaut 16,2 à 25°C.

5.4. Domaines d'applications. Le tableau III-3 regroupe des applications du dosage par précipitation :

Tableau III-3. Applications du dosage par précipitation.

Domaines	Applications- Dosage Par Precipitation
Agroalimentaire	Déterminer les chlorures dans produits agroalimentaire et dans les produits laitiers.
Environnement	Titration des halogénures. Déterminer les chlorures dans l'eau
Métaux précieux	déterminer l'argent dans différents alliages comme les bijoux.
Pharmaceutique	Déterminer métaux ou des matières premières.

6. Dosage par Complexometrie.

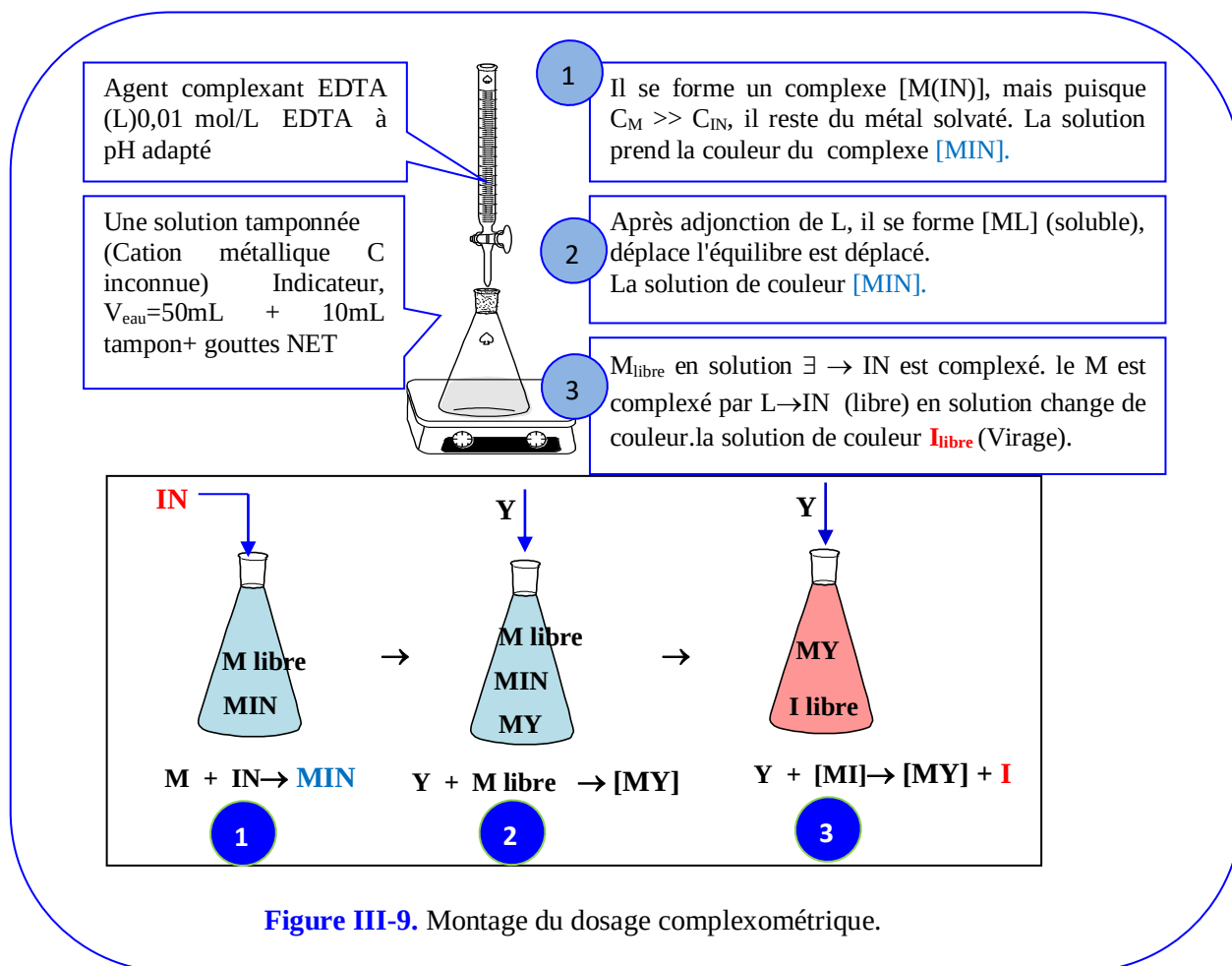
6.1. Description.

Fondamentalement, une complexation est la combinaison de deux substances chimiques ou plus, partageant au moins une paire d'électrons. Elle est analogue à une réaction acido-basique de Lewis, mais la terminologie la plus souvent employée est la complexation.

Le dosage complexométrique est basé sur une association d'un ion métallique et un agent complexant appelé aussi agent chélateur ou ligand, pour former un complexe de coordination de charge, positive, négative, ou neutre très stable.

Cependant, dans de ce type de dosage, le ligand est sous forme de molécule ou ion, s'il donne sa paire d'électrons et il agit comme une base de Lewis à l'atome ou l'ion central sous forme cation métallique, et s'il accepte les paires d'électrons, il agit donc comme un acide de Lewis.

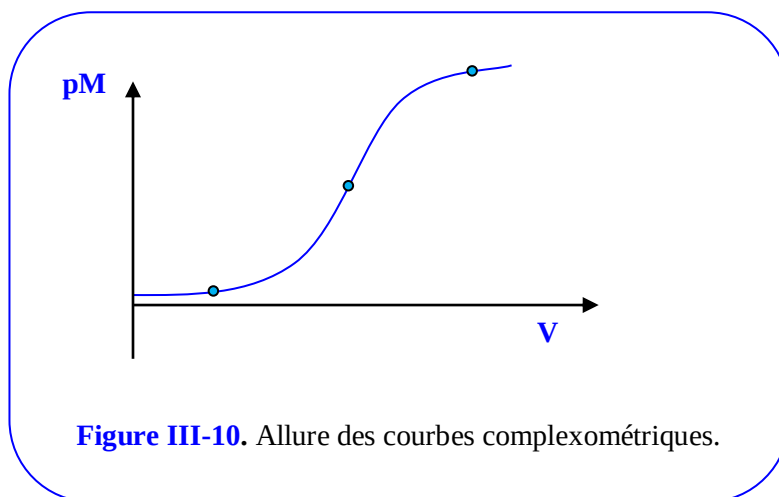
Pour suivre l'évolution de ce dosage, on utilise généralement un indicateur en quantité inférieure à celle du métal, cet indicateur a une couleur différente selon sa nature libre ou complexée, formant ainsi des complexes moins stables avec le métal (Figure III-9).



6.2. Courbes du dosage complexométrique.

Le calcul d'une courbe de titrage complexométrique est analogue au calcul d'une courbe de dosage d'un acide fort par une base forte. Le graphe ($pM=f(V)$ ou : $pM = -\log [M^+]$ et M^+ est l'ion métallique dont la concentration doit être déterminée et V : le volume de la solution ajoutée), permet de déterminer le point d'inflexion qui correspond au point d'équivalence (Figure III-10). Ce dosage se fait en cinq étapes:

- 1.** pM avant l'addition d'agent complexant.
- 2.** pM avant le point d'équivalence.
- 3.** pM au point d'équivalence.
- 4.** pM au-delà du point d'équivalence.
- 5.** pM après l'addition de deux équivalents d'agent complexant.



6.3. Application. Détermination de la dureté d'une eau.

La dureté ou degré hydritimétrique ($^{\circ}\text{TH}$) d'une eau est définie comme une grandeur en fonction d'une somme des concentrations en cations métalliques, sauf les métaux alcalins (Na^+ , K^+), mais la plupart des cas la dureté est due aux ions calcium Ca^{2+} et magnésium Mg^{2+} .

$$1^{\circ}\text{TH} = 1^{\circ}\text{f} (\text{degré français}) = 1.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} ([\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}]).$$

On distingue trois types de TH:

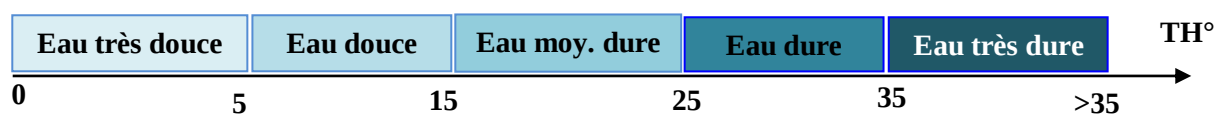
- TH total,
- TH calcique qui ne mesure que les Ca^{2+} ,
- TH magnésien qui ne mesure que les Mg^{2+}

Le TH est mesuré:

- par dosage à l'EDTA,
- par calcul à partir de la teneur en Ca et Mg. Selon l'équation :

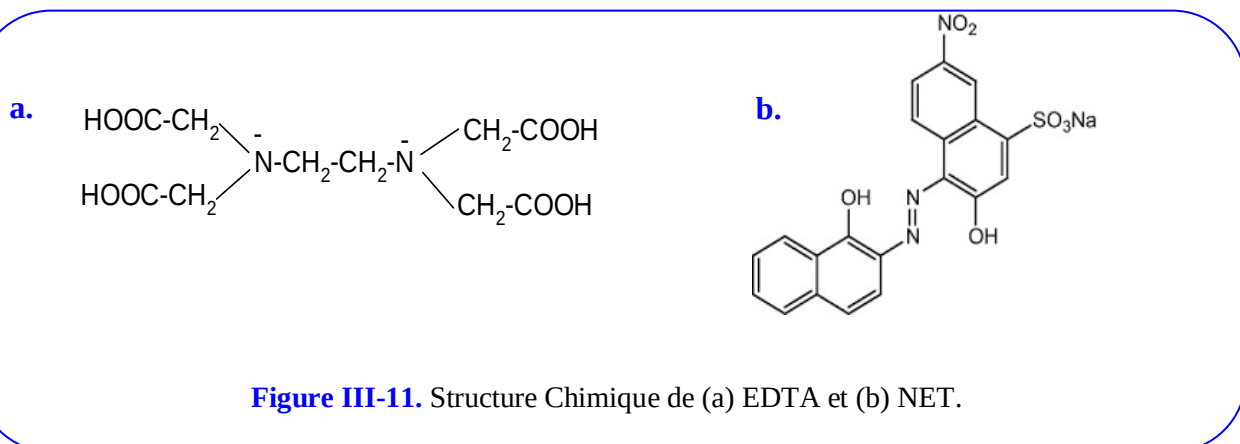
$$\text{TH}^{\circ}(\text{F}) = 5 \cdot \frac{2 \cdot [\text{Ca}]\text{mg/L}}{40,08} + \frac{2 \cdot [\text{Mg}]\text{mg/L}}{24,31}$$

Généralement, on adopte la classification suivante :



6.3.1. Dosage complexométrique par EDTA.

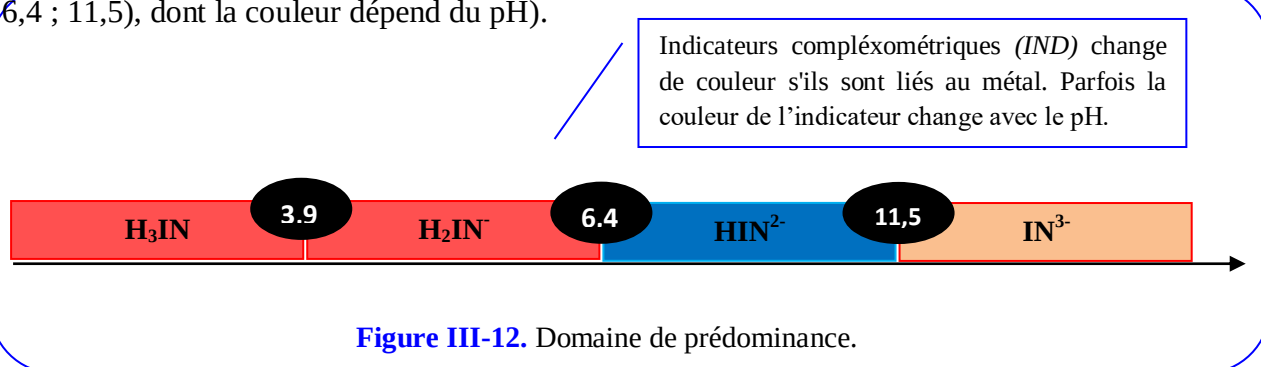
L'*EDTA* (Acide Ethylène Diamine TértraAcétique) un tétra-acide avec des pKa : 2,0 ; 2,7 ; 6,2 ; 10,3 noté plus simplement : H_4Y , est un moyen couramment utilisé pour la détermination de la dureté de l'eau, elle est souvent déterminée par le titrage des ions Ca^{2+} et Mg^{2+} avec l'*EDTA*, en présence de l'indicateur Eriochrome Black T (*NET*) (Figure III-11).



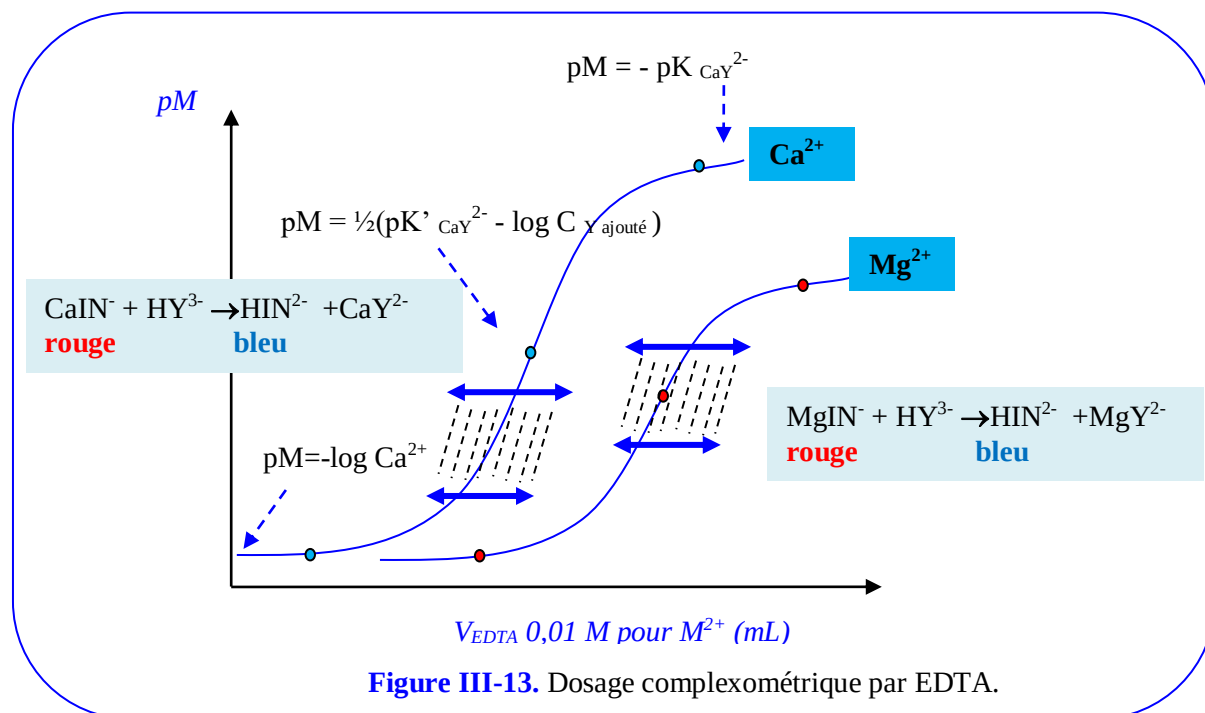
Une réaction de complexation s'établit entre le tétra-anion Y^{4-} (ion complexe) avec divers cations métalliques pour donner des complexes très stables. Selon les deux processus suivants :



Le dosage complexométrique s'effectue dans les conditions expérimentales suivantes : Milieu tamponné de sel disodique (*EDTA* Na_2H_2Y) à pH optimale égale 10. Les complexes formés entre *EDTA*/ Ca^{+2} et *EDTA*/ Mg^{+2} ne sont pas colorés, on utilise donc, le noir NET pour détecter le point d'équivalence. (L'indicateur coloré NET est un triacide avec des pKa (3,9 ; 6,4 ; 11,5), dont la couleur dépend du pH).



Ce dosage passe par des étapes suivantes : Au début, une complexation de l'indicateur par le métal. Ensuite, adjonction de l'agent complexant $[L]$ au métal non complexé par l'indicateur (complexes métalliques de l'EDTA, complexe métal-indicateur, sont souvent de couleur rouge). Près du point d'équivalence : Remplacement de l'indicateur lié au métal par l'EDTA, qui forme des complexes plus stables. (L'indicateur se trouve libre en solution et change de couleur) (Figure III-13).



7. Domaines d'applications. Le tableau ci-dessous regroupe des applications utilisant le dosage par complexométrie :

Tableau III-4. Applications du dosage par complexométrie.

Domaines	Applications- Dosage Par Complexometrie
Chimie de l'eau	Déterminer la dureté totale de l'eau (Ca^{2+} et Mg^{2+}),
Pharmaceutique	Traitement des intoxications par une administration des métaux.
Galvanoplastie	Identifier les : Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} dans les bains.
Cimenterie	Déterminer les cations Ca^{2+} et Mg^{2+}

CHAPITRE IV.

METHODES D'ANALYSE - GRAVIMETRIQUE.

1. Introduction.

Par terminologie, gravis un mot latin signifie lourd, et du grec mesurer. Et par définition c'est une technique d'analyse utilisée dans les laboratoires, permettant la détermination pondérale et de la concentration d'un corps en moyen d'une variation de la masse. Cette méthode est une parfaite illustration de l'application du Principe de Le Chatelier, qui se base sur le déplacement de l'équilibre dans le sens favorisant ainsi une approche quantitative. La gravimétrie est une technique analytique ne nécessitant pas un équipement coûteux, elle permet la détermination des masses atomiques, avec une haute précision et serve à étalonner de nombreux instruments. On distingue deux catégories basées sur la modification de l'analyte dans le mélange par précipitation ou par volatilisation.

2. Gravimétrie Par Volatilisation.

Cette technique consiste à faire une séparation des composants d'un mélange par la chaleur en fonction des températures appropriées de vaporisation ou par décomposition chimique de l'échantillon.

Ceci permet de chasser les corps volatils et conduit à une perte de masse consécutive mesurable au dégagement d'un composé, soit le composé volatil est isolé puis analysé, soit la perte de masse est déterminée.

La volatilisation appelée parfois évaporation est traduit par un changement naturel et instantané de la forme liquide vers la forme vapeur alors que la vaporisation en utilisant un moyen de chauffage. Les corps volatils sont principalement faciles à s'évaporer.

2.1. Exemples d'application.

2.1.1. Dosage des bicarbonates de sodium dans les tablettes pharmaceutiques.

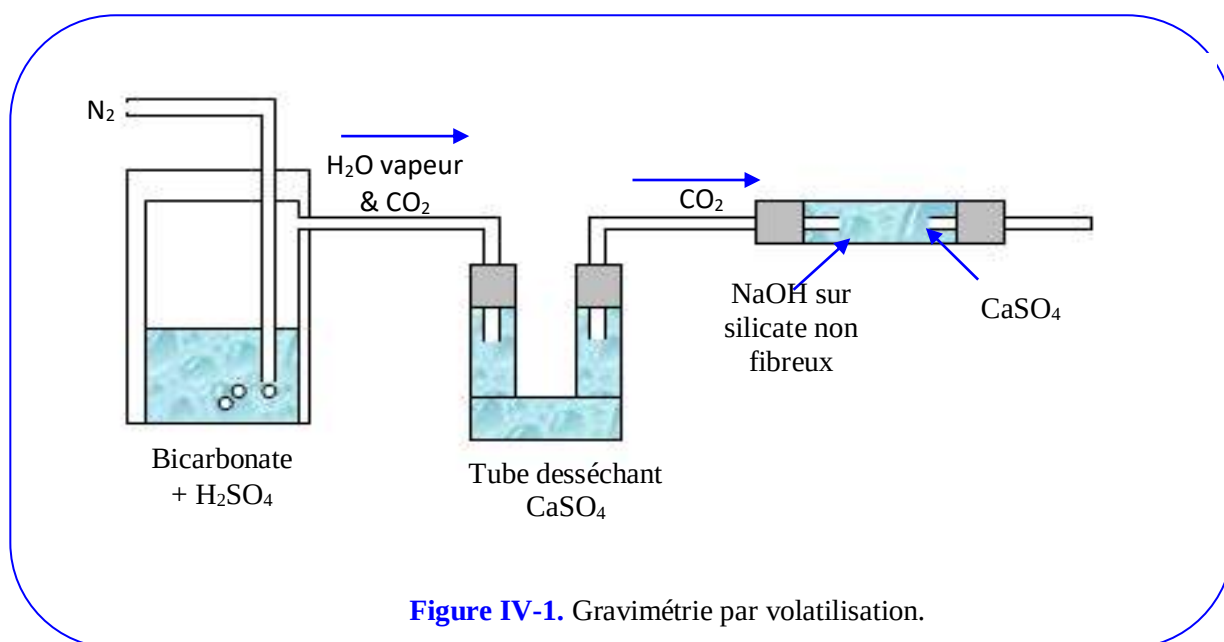
Ce dosage s'effectue en pesant, dans une première étape, l'échantillon finement broyé, ajouté ensuite à l'acide sulfurique dilué, selon la réaction de décomposition de l'hydrogénocarbonate en CO_2 .



Cette réaction se fait dans un flacon taré contenant un absorbant spécifique pour le CO_2 . Selon la réaction suivante :



La perte de masse mesurée permet de déterminer la quantité de CO_2 volatilisé et aussi la quantité de NaHCO_3 initiale.



2.1.2. Détermination du Ca^{2+} dans les eaux naturelles.

La décomposition de l'oxalate de calcium hydratée : $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ se produit en plusieurs étapes successives. Le $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ monohydraté est obtenu à 135°C par élimination de l'eau non liée, puis il est transformé en Oxalate de calcium anhydre CaC_2O_4 à 225°C , la formation du carbonate de calcium CaCO_3 se fait à partir de 450°C , au delà, ce dernier se transforme en oxyde de Calcium CaO .

2.1.3. Détermination de la pureté.

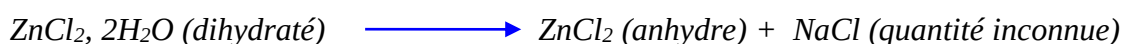
Lors de sa préparation de son mémoire de Master en chimie de l'eau l'étudiant a contaminé un flacon de $\text{ZnCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ par une quantité de NaCl . Le protocole est souvent très simple, résumé par trois actes fondamentaux :

- (i) peser l'échantillon,
- (ii) utiliser une méthode physico-chimique (précipitation, calcination, ..)
- (iii) peser les produits.

Dans le cas des dosages par précipitation, on aura : peser l'échantillon, dissoudre dans un solvant approprié. Précipiter la solution à doser. Laver le précipité après filtration, ensuite le sécher et le peser. Calculer la quantité de l'élément dosé dans le précipité.

Pour déterminer la pureté du $\text{ZnCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$, on chauffe une quantité de 10 g du flacon contaminé, pour éliminer la quantité d'eau. La masse résultante égale à 09,50 g.

On cherche en faite, le pourcentage du $\text{ZnCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ dans le flacon.



La déshydratation donne :



$$\Delta m_{\text{H}_2\text{O}} = m_{\text{Init}} - m_{\text{fin}} = 10,00 - 09,50 = 0,50 \text{ g H}_2\text{O}$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}} \text{ évaporée} = 0,50 \text{ g relative en nombre de moles} = \frac{0,50 \text{ g}}{18,02 \text{ g/mol}} = 2,78 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

en respectant la stœchiométrie, 1 mole de $\text{ZnCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ correspond à 2 moles de H_2O

$$n(\text{ZnCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}) = 2,78 \cdot 10^{-2} \cdot \frac{1 \text{ mol ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}{2 \text{ mol H}_2\text{O}} = 1,39 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$n = 1,39 \cdot 10^{-2} \text{ mol correspond à } m = 1,39 \cdot 10^{-2} \text{ g} \cdot 172,3456 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 2,40 \text{ g ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$$

$$\text{Alors le pourcentage est : } \% \text{ ZnCl}_2, 2\text{H}_2\text{O} = 2,40 \text{ g} \cdot 100/10 \text{ g} = 24\% \text{ ZnCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$$

$$\% \text{ ZnCl}_2, 2\text{H}_2\text{O} = 24\%$$

3. Gravimétrie Par Précipitation.

Fondamentalement, lors d'une précipitation deux composés ioniques aqueux réagissent entre eux pour former un autre composé ionique insoluble dans l'eau appelé précipité. Par définition, la gravimétrie par précipitation est une technique analytique qui consiste à faire séparer les ions d'une solution grâce à une réaction de précipitation, à l'aide d'une substance chimique appelée précipitant ou réactif de précipitation (Figure IV-2). Cette étape est suivie par une filtration pour isoler le précipité solide.

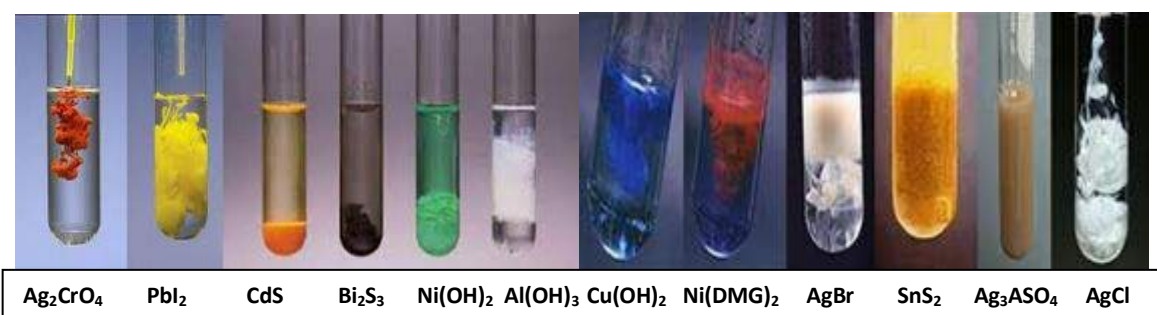


Figure IV-2. Gravimétrie par précipitation

Elle se divise en trois étapes : la précipitation, le séchage et la détermination de fraction massique (le pourcentage de l'ion dans le composé initial). Ce calcul se fait en utilisant la relation suivante :

$$\Delta M = M_{\text{préc}} - M_{\text{dos}}$$

Avec : $M_{\text{préc}}$ et M_{dos} sont les masses moléculaires du précipité pondéral et du composé à doser respectivement. On peut écrire aussi :

$$x = a.F$$

Où, a est la masse du précipité et F est le facteur d'analyse, donné par la relation suivante :

$$F = \frac{M_{\text{dos}}}{M_{\text{préc}}}$$

La quantité de l'élément à doser noté, x , s'écrit :

$$x(\%) = \frac{a.F.100}{A}$$

Où A : masse de l'échantillon.

3.1. Facteur gravimétrique.

Lors des mesures de la masse (échantillon et produit final), il est recommandé d'utiliser le facteur gravimétrique (F_G) qui permet de corréler la quantité du produit final et la quantité de l'échantillon. F_G est donné comme le rapport des masses molaires fois l'inverse des rapports stœchiométriques selon la relation suivante :

$$F_G = \frac{a}{b} \cdot \frac{M_w (\text{inconnue})}{M_w (\text{isolé})}$$

M_w masses molaires. a et b sont les coefficients stœchiométriques de la réaction bilan.

Exemple :

Un mélange de 341 mg contenant K_2SO_4 et KCl donnent 284 mg d' $AgCl$. Quel est le % de KCl dans le mélange initial :

$$F_G = \frac{0,284}{0,341} \cdot \frac{75,54}{143,32} = 0,434 \text{ soit } 43.4 \%$$

3.2. Exemples d'application.

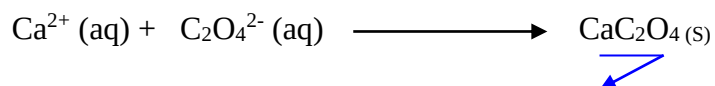
3.2.1. Exemple 01.

La quantité du chlore présente dans une masse de 0.2 g de précipité $AgCl$ est donné par le rapport suivant :

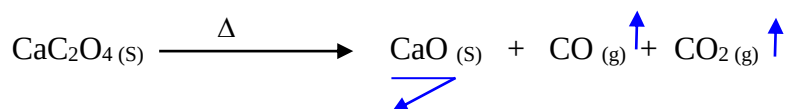
$AgCl$	$\longrightarrow$	Cl	$x = \frac{0,2 \cdot 35,45}{143,3} = 0,0495 \text{ g}$
143,3 g/mol	$\longrightarrow$	35,45 g/mol	
g	$\longrightarrow$	x	

3.2.2. Exemple 02.

Une façon plus simple pour la détermination des ions calcium Ca^{2+} dans les eaux naturelles. A un volume d'eau connu, On rajoute des oxalates selon la relation suivante :



On chauffe les oxalates de calcium trouvées, la masse de la chaux vive ainsi obtenu, permet de calculer la quantité de calcium.



4. Domaines d'applications. Le tableau IV-1 regroupe quelques applications de la technique gravimétrique.

Tableau IV-1. Applications de la gravimétrie.

Domaines	Applications- Gravimétrique
Environnement	Déterminer les particules de gaz d'échappement et les émissions.
Minéralurgie	Séparer les minéraux.
Recyclage	Séparer la matière plastique de différentes densités.
Pétrolières	Exploitation pétrolière et gazière

CHAPITRE V.

METHODES D'ANALYSE - *ELECTROCHIMIE.*

1. Introduction.

Les techniques électro-analytiques sont des méthodes utilisant des réactions d'oxydoréductions par échange d'électrons, qui se fait à la surface de l'électrode entre l'oxydant et le réducteur. Elles sont employées dans les dosages quantitatifs des composés même à faibles concentrations ou encore en présence d'autres espèces non électro-actives.

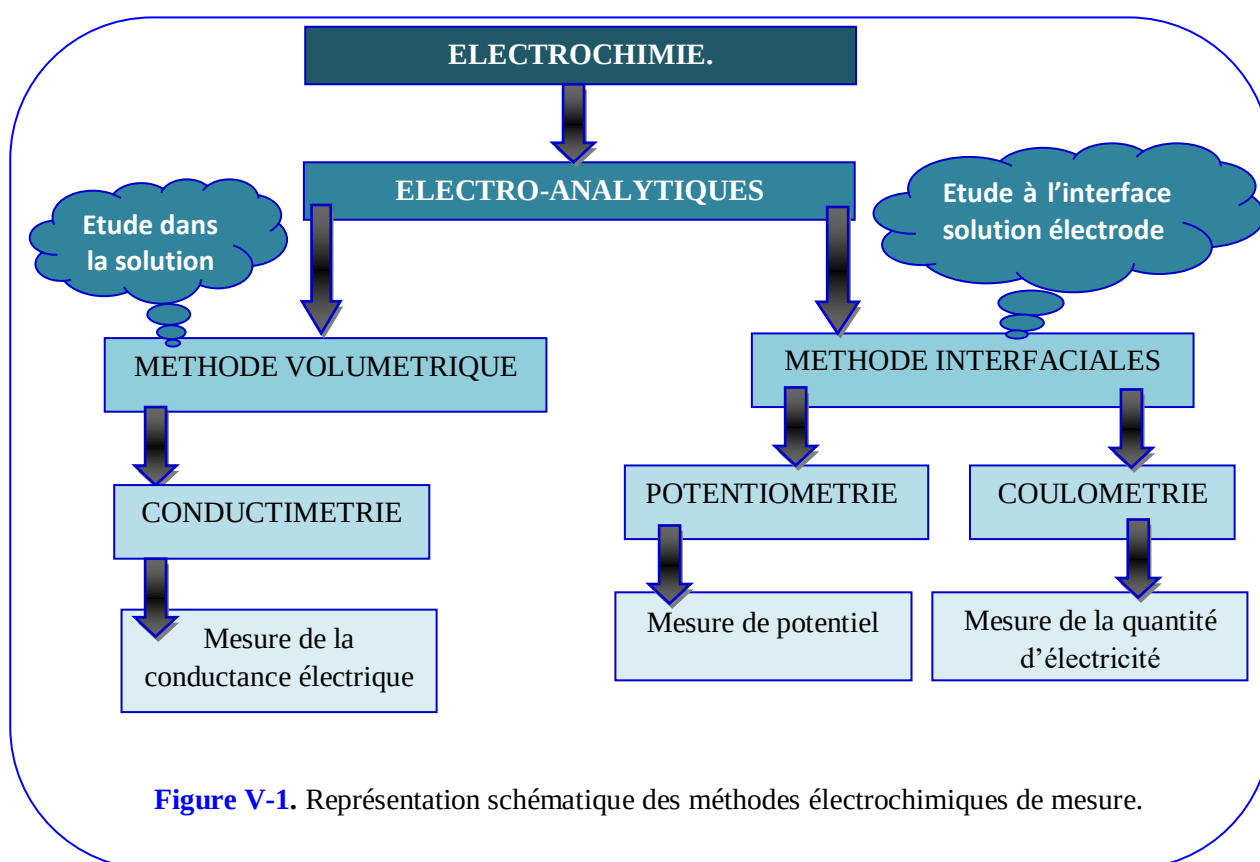


Figure V-1. Représentation schématisée des méthodes électrochimiques de mesure.

La maîtrise des propriétés fondamentales d'un système électrochimique est basée sur la mesure des changements du courant traversant le circuit par rapport au potentiel appliqué aux bornes de deux électrodes d'une cellule de mesure. Cette cellule contient des substances chimiques en solution pouvant donner une réaction d'oxydation ou de réduction.

En plus, le point d'équivalence est plus simple à déterminer, il apparaît généralement comme un point clair dans la courbe, déterminé de façon asymétrique en moyen des demi-droites des courbes $i(E)$.

Ce processus (Figure V-2) se déroule selon le schéma suivant :

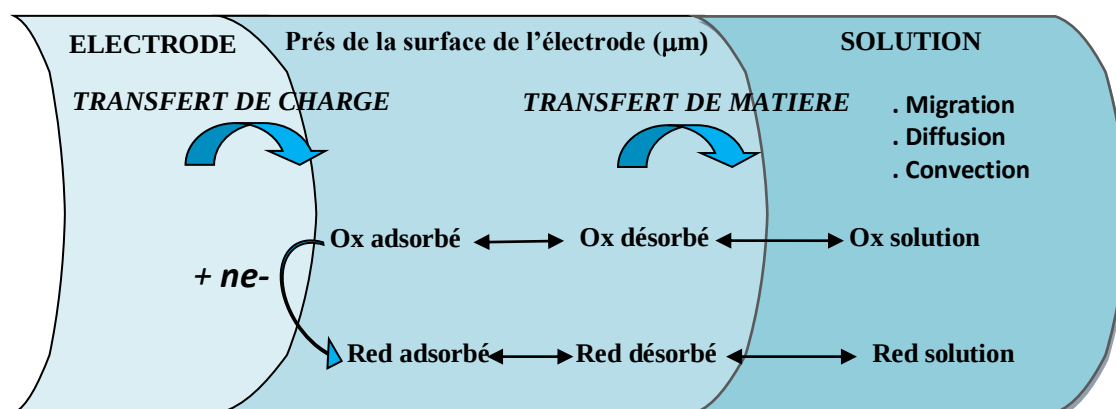


Figure V-2. Processus (Transfert de charge/ Transfert de matière).

Le transfert de matière faisant intervenir les phénomènes suivants :

- i. Phénomène de migration :** les ions se déplacent dans l'électrolyte sous l'effet du champ électrique.
- ii. Phénomène de diffusion :** sous l'action d'un gradient de concentration les molécules et/ou ions se déplacent dans la solution.
- iii. Phénomène de convection :** sous l'action d'une agitation étudiée les molécules et/ou ions se déplacent dans la solution.

2. Montages électrochimiques.

2.1. Montage à 2 électrodes. Le courant parcouru dans le circuit est traduit par une modification des concentrations lors des réactions d'oxydation et de réduction, suivie par une variation du potentiel, représenté sur la Figure ci-dessous :

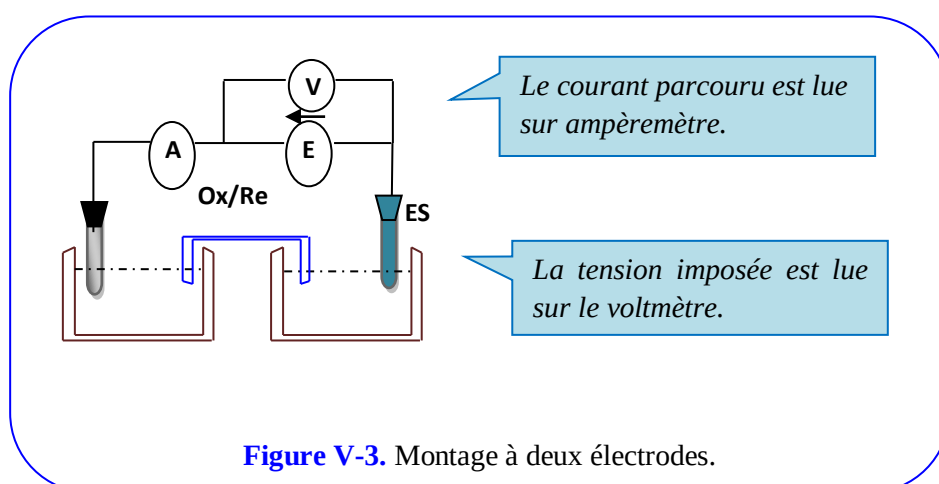


Figure V-3. Montage à deux électrodes.

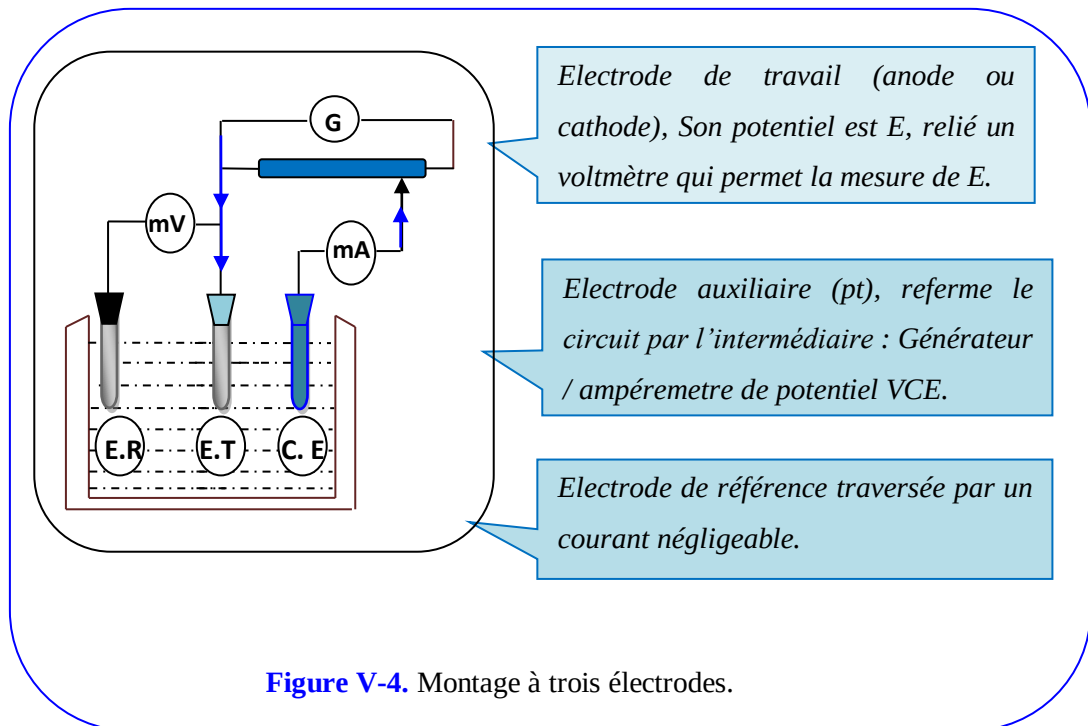
2.2. Montage à 3 électrodes. Le générateur G impose la variation de potentiel continue et stable donnée par $(E - VCE)$ entre l'électrode de travail et l'auxiliaire et un milli-ampèremètre mesurant le courant (Figure V-4).

A l'électrode de travail :

Si $E_G = E - VCE = 0$ alors $i = 0$,

Pour : $E_G = E - VCE > 0 \rightarrow$ Oxydation anodique le : $i_a > 0$,

Pour : $E_G = E - VCE < 0 \rightarrow$ Réduction cathodique le : $i_c < 0$,



3. Potentiométrie.

3.1. Description.

La Potentiométrie est un dosage titrimétrique basé sur l'étude de la variation du potentiel électrique entre deux électrodes plongées dans une solution de l'échantillon, est en fonction de l'activité des ions correspondant à l'électrode de travail.

Il existe plusieurs façons pour faire le dosage : Dosage par étalonnage. Dosage par ajouts dosés. Dosage avec réaction.

3.1.1. Dosage par étalonnage.

Dans cette technique, la concentration des échantillons contenant la substance à doser est déterminée directement à partir de la courbe d'étalonnage établit préalablement par des concentrations connues.

3.1.2. Dosage par ajouts dosés.

Dans cette méthode, le calcul de la différence des mesures, du potentiel de l'électrode de travail dans la solution contenant seulement l'échantillon seule, et le potentiel après l'ajout d'un volume déterminé d'une solution étalon de la substance à doser, permet de déterminer la concentration des échantillons contenant la substance à doser.

3.1.3. Dosage avec réaction.

Dans cette méthode, la courbe obtenue après une réaction de titration, permet de déterminer la concentration des échantillons contenant la substance à doser.

3.2. Dosage potentiométrique.

Le dosage potentiométrique est une technique simple moins chère comparant aux techniques spectroscopique ou chromatographique appliquée largement dans le domaine de la chimie de l'eau pour le dosage des ions bromures, chlorures, cyanures et d'autres pour des concentrations de l'ordre de ppm. Cette méthode offre des possibilités de travailler avec des solutions troubles, opaques, colorées ou fluorescentes, et aussi pour des substances n'ayant pas un indicateur coloré approprié.

Soit une demi-réaction suivante :



Une relation empirique donnée par le chimiste allemand Walther Nernst, reliant en effet le potentiel à l'activité des ions, à une température T donnée, l'équation s'écrit :

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \log \frac{a_{Ox}^x}{a_{Red}^y}$$

E : potentiel d'oxydoréduction du couple Ox/Red en Volt,

E_0 : potentiel standard du couple Ox/Red en volt, (*constante dépendant du choix de l'électrode de référence et des solutions internes*).

n : nombre d'électrons transférés dans la demi-réaction,

T : température absolue en kelvin,

R : constante des gaz parfaits, $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

F : constante de Faraday, $F = 96\,485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$,

a_{Ox} l'activité chimique de l'oxydant,

a_{Red} l'activité chimique du réducteur.

La constante $= -R.T/F = -0,05777 \text{ V}$ à 18°C ; $-0,05817 \text{ V}$ à 20°C ; $-0,05856 \text{ V}$ à 22°C ; $-0,05916 \text{ V}$ à 25°C .

Note : Par convention, l'activité est assimilée à la concentration, l'équation usuelle de la loi de Nernst à 25°C s'écrit:

$$E = E_0 + \frac{0,059}{nF} \log \frac{[Ox]^x}{[Red]^y}$$



Walther H. Nernst
(1864-1941)

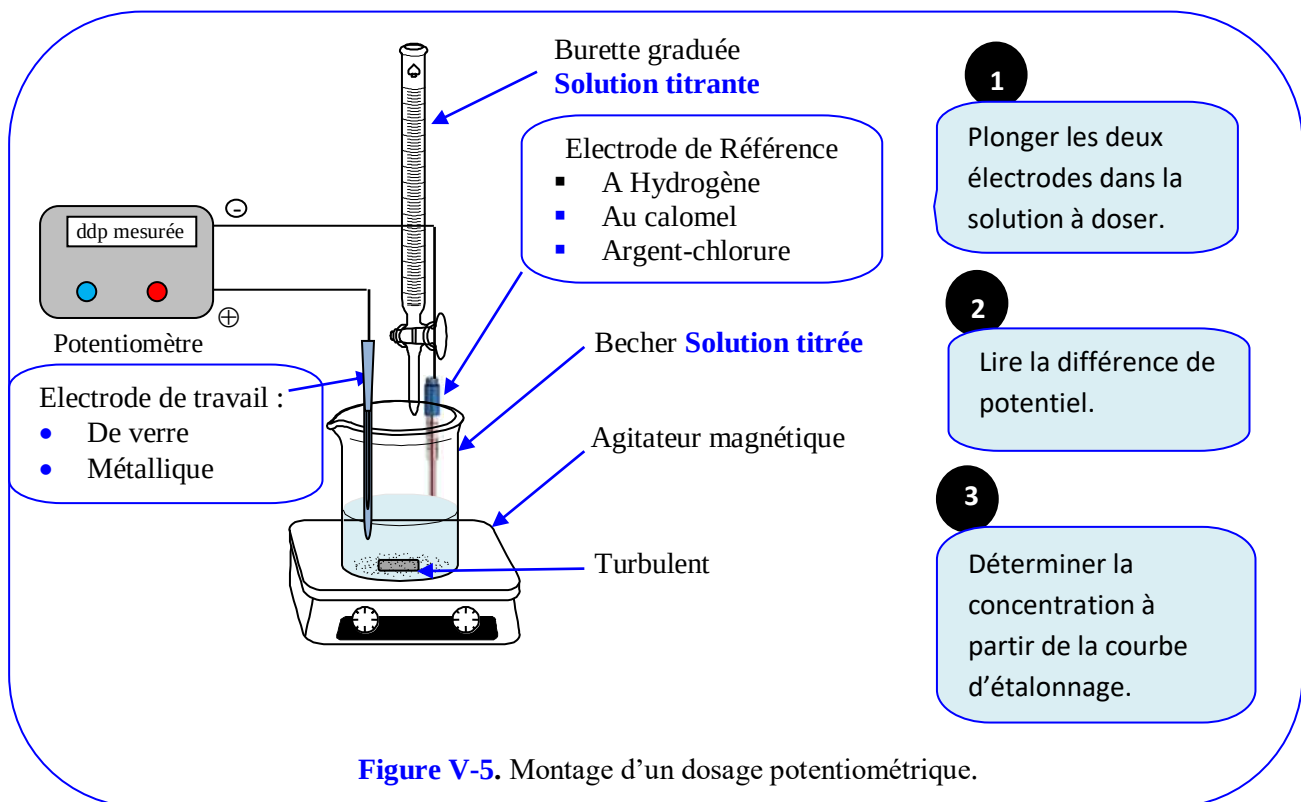


Figure V-5. Montage d'un dosage potentiométrique.

Le montage (Figure V-5) du processus électrochimique mis en œuvre pour tracer des courbes intensité-potentiel est un dispositif constitué de trois électrodes:

1. Electrode de travail (ET) sur laquelle se fait la réaction électrochimique étudiée ; elle est branchée à l'une des bornes du potentiostat.
2. Electrode de référence (ER), par rapport à laquelle le potentiel de l'électrode de travail est mesuré.
3. Electrode auxiliaire appelée aussi contre électrode (CE) reliée au potentiostat permettant le passage et la mesure du courant.

En Prévision des courbes de dosage (Figure V-6), on mesure ΔE selon le type du système (rapide ou lent) :

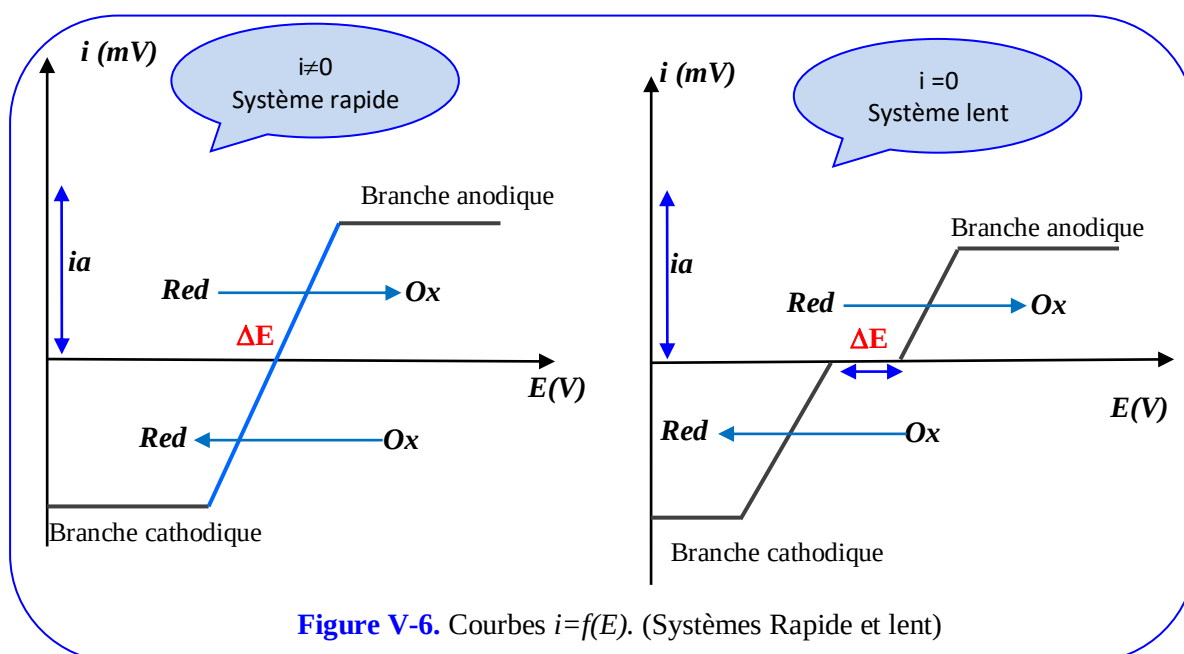


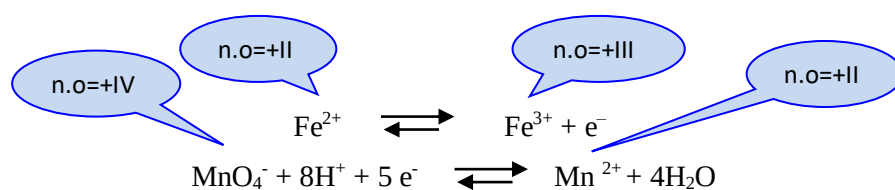
Figure V-6. Courbes $i=f(E)$. (Systèmes Rapide et lent)

3.3. Exemples d'applications.

On réalise un dosage d'une solution aqueuse de sulfate ferreux $[\text{FeSO}_4]$ de concentration inconnue avec du permanganate de potassium KMnO_4 de $C=2.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. On cherche à déterminer la concentration de sulfate ferreux $C_0 = [\text{FeSO}_4] = ?$

Pour suivre ce processus, on utilise deux électrodes : Une Electrode de travail (de Pt) pour lire le potentiel engendré et une électrode de référence ayant un potentiel fixe au calomel saturé, ou au sulfate mercurieux.

Les demi-équations redox des deux couples Ox/Red s'écrivent donc :



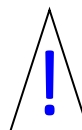
	5 Fe ²⁺	+	MnO ₄ ⁻	+	8H ⁺	↔	5 Fe ³⁺	+	Mn ²⁺	+	4H ₂ O
Etat initial :	C ₀ V ₀		0		excès		0		0		solvant
Avant EQ :	C ₀ V ₀ -5C ₁ V		0		↓		5C ₁ V		C ₁ V		↓
A l'EQ :	5x		x				5C ₁ V _E		C ₁ V _E		
Après EQ :	0		C ₁ V-C ₁ V _E				5C ₁ V _E		C ₁ V _E		

La constant d'action de masse s'écrit:

$$K = \frac{[\text{Fe}^{3+}]^5 [\text{Mn}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}]^5 [\text{MnO}_4^-]^1 [\text{H}^+]^8} = 10^{\frac{n\Delta E^0}{0,059}} = 10^{\frac{10 \cdot 0,74}{0,059}} = 10^{62} \text{ Réaction totale.}$$

Or la Loi de Nernst s'écrit :

$$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}: E_1 = E_1^0 + \frac{0,059}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$



Attention aux coefficients stœchiométriques

$$\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}: E_2 = E_2^0 + \frac{0,059}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

$$e_{\text{mesurée}} = E_+ - E_- = E = E_2^0 + \frac{0,059}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} - E_1^0 - \frac{0,059}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

En effet, à l'équivalence, la quantité de permanganate introduite égale en quantités initiale stœchiométriques de Fer :

$$n_E [\text{MnO}_4^-] = \frac{n_0 [\text{Fe}^{2+}]_0}{5} \Rightarrow \frac{[\text{Fe}^{2+}]_0 V_0}{5} = \frac{[\text{MnO}_4^-] V_E}{1} \Rightarrow [\text{Fe}^{2+}]_0 = \frac{5 \cdot [\text{MnO}_4^-] V_E}{V_0}$$

Plus simplement : $C_0 = \frac{5C_1 V_E}{V_0}$

- A la demi-équivalence : $V_{\frac{1}{2} \text{ EQ}} = \frac{V_E}{2}$. Le potentiel standard du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ est :

$$E_{\frac{1}{2} \text{ EQ}} = E_1^0$$

- A la double équivalence : $V_{2 \text{ EQ}} = 2V_E \Rightarrow [\text{Mn}^{2+}] = [\text{MnO}_4^-]$. Le potentiel standard du couple $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ est donné par le potentiel de la solution à la double équivalence :

$$E_{2 \text{ EQ}} = E_2^0 - 0,1 \text{ pH}$$

a. A l'équivalence.

Pour : $[\text{MnO}_4^-] = [\text{Mn}^{2+}] = x$; $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Fe}^{3+}] = 5x$.

Ou tout simplement : $n\text{Fe}^{2+} = 5n\text{MnO}_4^-$

On additionne :

$$6 E_{EQ} = 5E_2 + E_1 = 5E_2^0 + 0,059 \cdot \log \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} + E_1^0 + 0,059 \cdot \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

$$\Rightarrow 6E_{EQ} = 5E_2^0 + E_1^0 + 0,059 \cdot \log \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} \cdot \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

$$\Rightarrow 6E_{EQ} = 5E_2^0 + E_1^0 + 0,059 \cdot \log \left(\frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} \cdot \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right)$$

$$\Rightarrow 6E_{EQ} = 5E_2^0 + E_1^0 + 0,059 \cdot \log \left(\frac{x \cdot 5x}{5x \cdot x} \frac{[\text{H}^+]^8}{[\text{Fe}^{2+}]} \right)$$

Pour éviter des réactions parallèles au processus. le pH est maintenu proche de 0, le potentiel s'écrit :

$$E_{EQ} = \frac{5E_1^0 + E_2^0}{6}$$

$$E_{EQ} = \left(\frac{5E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0}{6} \right)$$

Généralement pour tout processus :

$$E_{EQ} = \left(\frac{n_1 E_1^0 + n_2 E_2^0}{n_1 + n_2} \right)$$

b. Avant l'équivalence.

$$E_1 = E_1^0 + \frac{0,059}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = E_1^0 + \frac{0,059}{1} \log \frac{C_1 V}{C_0 V_0 - 5C_1 V}$$

c. Après l'équivalence.

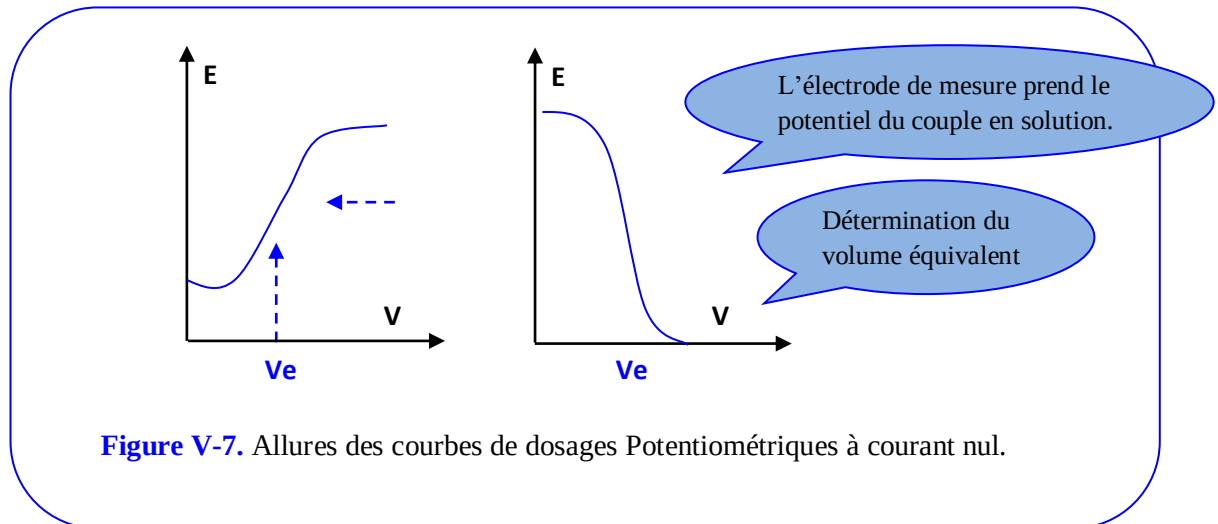
$$E_2 = E_2^0 + \frac{0,059}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} = E_2^0 + \frac{0,059}{5} \log \frac{C_1 V - C_1 V_E}{C_1 V_E}$$

3.4. Types de potentiométrie.

Il existe trois types de Potentiométrie : Potentiométrie à courant nul, Potentiométrie à courant imposé et Potentiométrie à tension imposée.

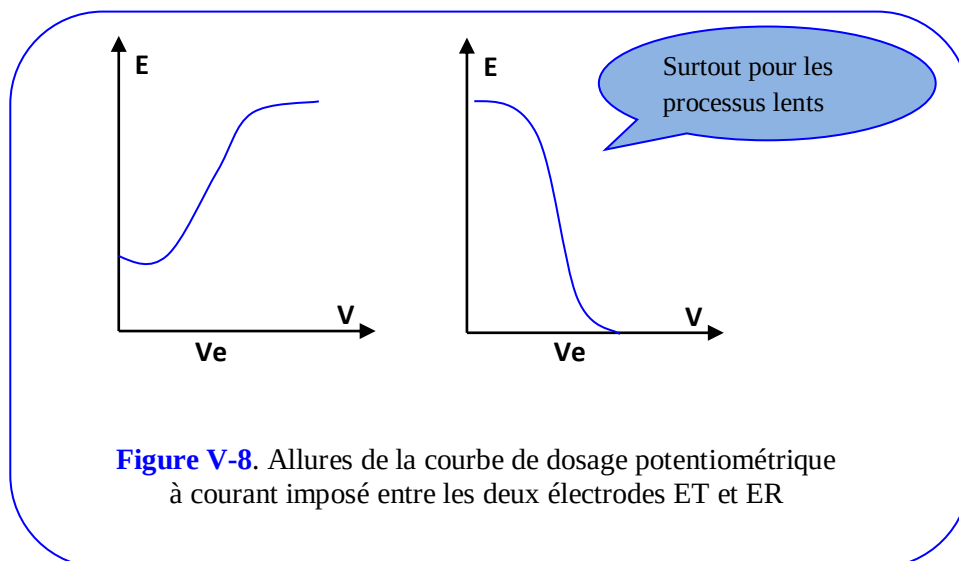
3.4.1. Potentiométrie à courant nul.

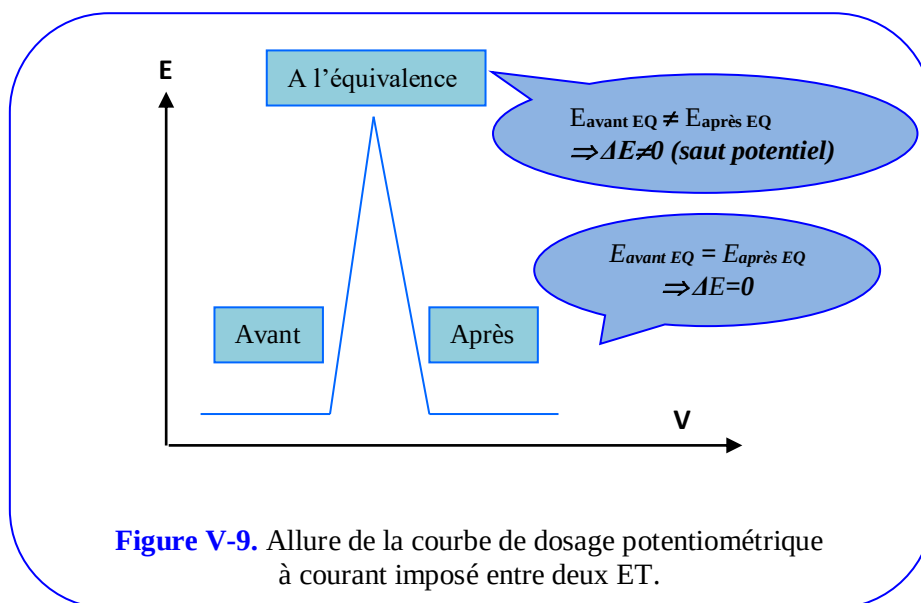
Cette technique est appliquée pour des processus rapides, utilisant des électrodes de références en (Calomel ou Sulfate mercurieux) et une Electrode de travail (en : Platine, Argent et Argent-mercure).



3.4.2. Potentiométrie à courant imposé.

La différence de potentiel ΔE est mesurée entre les deux électrodes : Figure V-8 : ET & ER et Figure V-9 : deux ET.

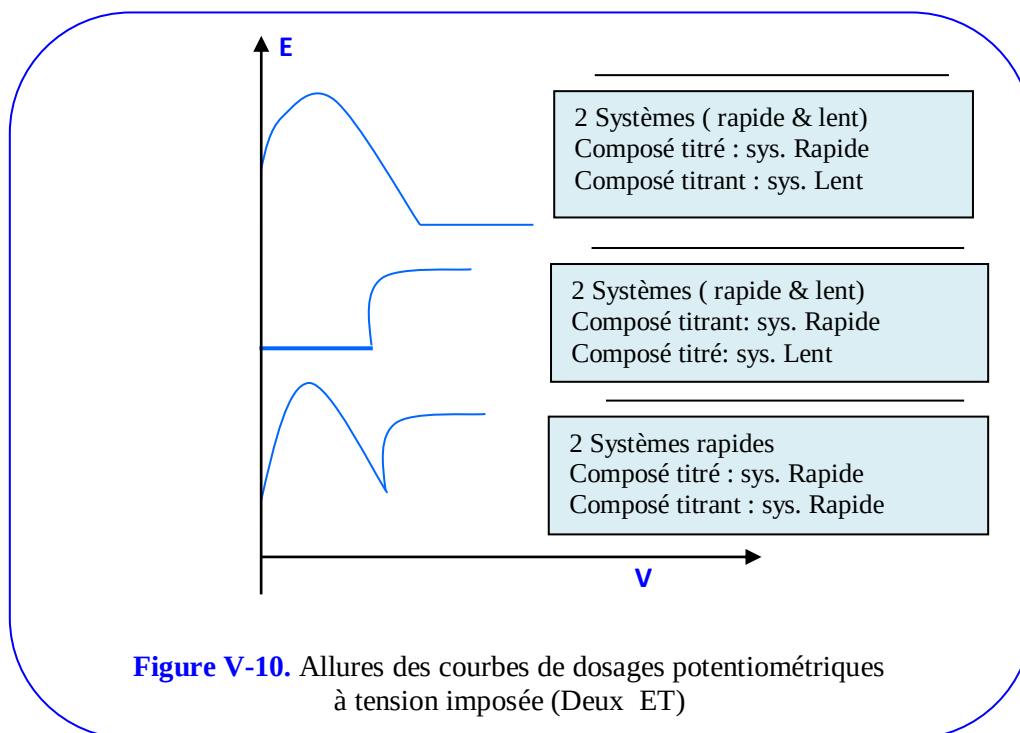




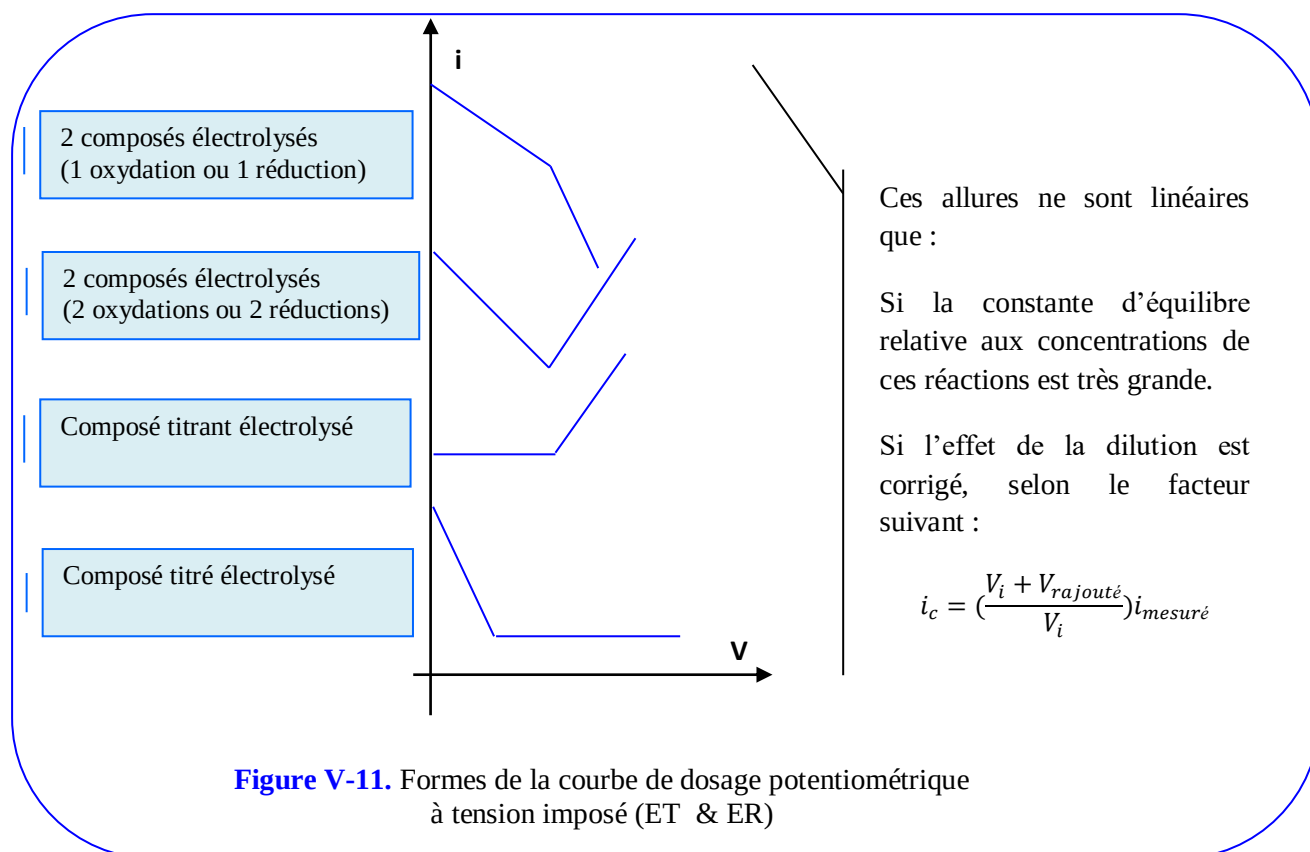
3.4.3. Potentiométrie à tension imposée (AMPEROMETRIE).

On impose une différence de potentiel et on mesure l'intensité du courant. Cette méthode est en fonction de la nature des électrodes utilisées (Figure V-10 et V-11).

3.4.3.1. Deux électrodes ET.



4.3.4.2. Deux Electrodes (ET & ER).



5. Ampèrométrie

5.1. Description.

C'est une technique électro-analytique basée sur la détermination du courant d'électrolyse selon des conditions et des critères appropriés permettant la détermination de la concentration des composés électrolysés, elle consiste, en faite, à mesurer le courant généré (libération d'électrons) lors de l'oxydation d'un composé C (passage de Cred à Cox) après lui avoir appliqué un potentiel : La détermination expérimentale de la relation entre le courant et le potentiel d'électrode se traduit par l'obtention des figures appelées voltampérogrammes.

L'Ampèrométrie est une potentiométrie à tension imposée : La différence de potentiel ΔE est mesurée entre les deux électrodes, soit dosage à une électrode de mesure soit à deux électrodes de mesure.

Il existe deux types de systèmes d'électrodes ampérométrique :

1. Une électrode de mesure et une électrode de référence: on impose des potentiels tels qu'aucun courant ne passe dans l'électrode de référence, et que le potentiel de l'indicateur soit fixé par rapport à celui de la référence, on mesure alors le courant traversé par l'électrode indicatrice au cours du dosage.
2. Deux électrodes de mesure, identiques ou de natures différentes : on réalise un montage à deux électrodes seulement, le courant passant dans les deux, et la différence de potentiel entre les deux étant fixée. Le courant d'électrolyse doit être suffisamment faible (quelques μA) pour ne pas modifier la concentration de l'espèce à doser.

5.2. Approche thermodynamique.

Dans les solutions aqueuses les réactions électrochimiques mettent en jeu des protons H^+ .



Dans l'équilibre thermodynamique, le courant est donc nul et les concentrations en solution et en surface sont identiques, à 25°C, le potentiel du processus ci-dessus est donné par l'équation suivante :

$$E = E_0 - 0,059 \left(\frac{z}{n} \right) pH + \left(\frac{0,059}{n} \right) \frac{RT}{F} \log \frac{[Ox]^x}{[Red]^y}$$

Une application thermodynamique permet de déterminer le potentiel du processus à partir de l'énergie libre de Gibbs standard des composés présents dans la solution. Dans les conditions standard (*pression atmosphérique 1atm, T = 298°K, pH nul, concentration de référence [Ox] = [Red]*).

L'exploitation des informations analytiques des méthodes ampérométriques sont exploitées dans les études thermodynamiques, cinétiques et réactionnelles. On sait que l'énergie libre de Gibbs standard est donnée par :

$$\Delta G^0 = -RT \ln K$$

Fondamentalement, on a :

$$\Delta G^0 = G_f^0 (Red) - G_f^0 (Ox) = -nF \Delta E_0$$

ΔG^0 : variation d'énergie libre standard et $G_f^0(_{Red})$ et $G_f^0(_{Ox})$: sont des énergies libres standards de formation des substances réduites et oxydées respectivement, ΔE^0 potentiel standard du processus Redox exprimé en volts , F constante de Faraday, $F= 96\,485\text{ C. mol}^{-1}$ et n nombre d'électrons transférés dans la demi-réaction.

Or :
$$\Delta G^0 = -nF \Delta E_0$$

On aura :
$$-RT \ln K = -nF \Delta E_0$$

A partir de la **f.e.m** standard de la pile, on calcule la constante d'équilibre K :

$$\ln K = \frac{nF \Delta E_0}{RT}$$

La constante RT/F à $298,15\text{ K}$ égale à $2,5693 \cdot 10^{-2} \text{ J.C}^{-1} = 25,693\text{ mV}$. On a donc :

$$\ln K = \frac{n \Delta E_0}{0,025693}$$

Alors la formule de Nernst permet de prévoir la variation de la **f.e.m** avec la concentration et la pression.

Donc :
$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q$$

Avec Q est défini comme le quotient réactionnel.

On a vu précédemment :
$$\Delta G^0 = -nF \Delta E_0$$

Il vient :
$$-nF \Delta E = -nF \Delta E_0 + RT \ln Q$$

On divise sur nF :
$$\Delta E = \Delta E_0 + \frac{RT}{nF} \ln Q$$

5.3. Domaines d'applications. Le tableau V-1 regroupe des applications utilisant le dosage potentiométrique.

Tableau V-1. Applications de la Potentiométrie.

Domaines	Applications- Potentiométrie
Environnement	Demande chimique en oxygène (DCO) de l'eau et Capacité d'oxydation de l'eau par le permanganate
Agroalimentaire	Aliments et boissons : Détermination du SO_2 libre et total dans l'eau, le vin, l'alcool, les fruits secs.
Pharmaceutique	Détermination de la vitamine C.
Traitement de surface	Titration du cuivre ou de l'étain à l'aide d'iode, Titration du chrome VI.

6. Conductimétrie.

6.1. Introduction

Le dosage conductimétrique permet la détermination de la concentration d'une solution inconnue en fonction de l'évolution de la conductance G de la solution pour différents états d'avancement.

6.2. La Conductance.

La conductance notée G d'une solution varie en fonction de la nature des espèces chimiques qui la composent, de la concentration ionique et des conditions de température et de pression. Chaque ion conduit le courant différemment, la conductance change au cours du dosage, les composés chimiques non-conducteurs sont ceux qui ne contenant pas d'ions.

Elle est définie comme : $G = \frac{I}{U}$

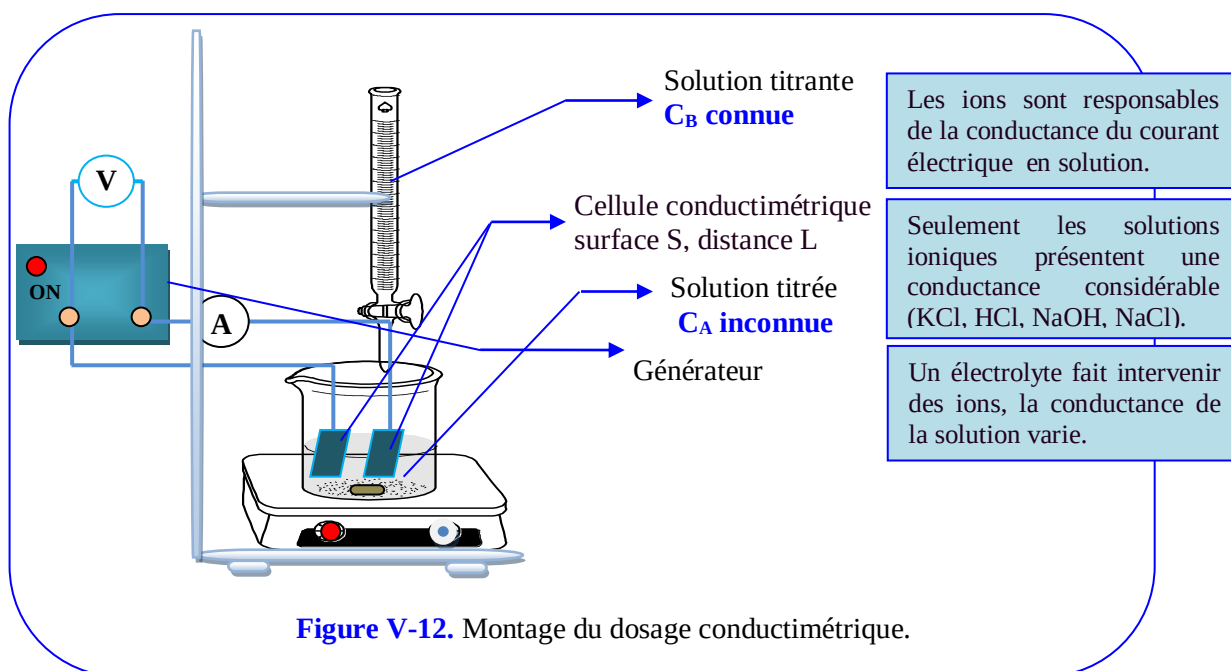
Avec : I (en : ampère A) : intensité traversant la solution entre les deux plaques de la cellule conductimétrique. U (en : volts V) : tension aux bornes de la cellule. G (siemens S ; $1S=1W^{-1}$) la conductance de la solution. Un conductimètre consiste à mesurer la G de la solution soumise à une tension électrique alternative entre deux électrodes en platine, pour éviter l'électrolyse.

6.3. Dosage conductimétrique.

En pratique, on plonge une cellule conductimétrique composé de deux électrodes en platine en mode parallèle de surfaces S séparées de distance L , relié aux pôles d'un générateur alternatif (Figure V-12). Sur l'écran du conductimètre s'affiche la conductance G , elle présente l'inverse de la résistance R du volume de la solution de surface S de longueur L , elle est définie comme :

$$R = \rho \cdot \frac{L}{S}$$

Où ρ : désigne la résistivité du milieu. On note également, χ appelée conductivité exprimée en $S.m^{-1}$ et présente l'inverse de la résistivité R , il vient donc : $G = \frac{\chi \cdot S}{L}$



Le montage du dosage conductimétrique est constitué d'un :

- Générateur basse fréquence (GBF) impose une tension alternative sinusoïdale aux bornes de la cellule conductimétrique.
- Voltmètre mesurant la valeur U de la tension aux bornes de la cellule conductimétrique
- Ampèremètre mesurant la valeur I de l'intensité du courant parcourant la solution comprise entre les plaques de la cellule conductimétrique.

Exemples.

Dosage acido-basique: $H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O$

Dosage par précipitation : $KCl + AgNO_3 \rightleftharpoons K^+ + AgCl + NO_3^-$

6.3.1. Loi de Kohlrausch.

Le dosage conductimétrique est basé sur la loi de Kohlrausch, une loi appropriée pour les électrolytes qui se dissocient en ions en solution aqueuse. La conductivité d'une solution dépend de la concentration, de la température et des espèces ioniques.

La conductivité χ d'une solution ionique est liée à sa concentration par l'équation suivante :

$$\chi = k C$$

C : s'exprime en mol. L^{-1} et χ : en S.m^{-1} et k : en $\text{S.L.m}^{-1}.\text{mol}^{-1}$. k : constante de cellule.

Remarques.

- La constante (S/L) caractéristique de la cellule conductimétrique.
- La conductance varie : elle diminue puis augmente quand on dépasse l'équivalence
- Le point d'intersection n'est pas nécessairement un point de mesure.
- À l'équivalence d'un dosage acido-basique : $C_A V_A = C_B V_E$.
- Les conductimètres actuellement utilisés sont munis d'un potentiomètre d'étalonnage qui permet de lire une valeur vraie de la conductivité de la solution directement sur l'appareil.

6.3.2. Conductivité molaire.

La conductivité de la solution dépend de la concentration C_i des ions (i) de charge électrique z_i et de mobilité u_i qui désigne tout simplement la vitesse de déplacement des ions dans un champ électrique.

La conductivité est donnée par la suivante :

$$\chi = F \cdot \sum_i |z_i| \cdot C_i \cdot u_i$$

Avec C_i : la concentration exprimée en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$, $|z_i|$: la valeur absolue de la charge ionique i .

Cependant, les ions les plus petits étant les plus « mobiles ». La conductivité de la solution χ correspond à une sommation des expressions propres à chacun ion existant dans la solution, la charge des cations et anions étant en valeur absolue, quoique leur déplacement soit en sens opposé sous l'action d'un champ électrique.

Sachant que la conductivité molaire ionique s'écrit :

$$\lambda_i = F \cdot |z_i| \cdot u_i$$

La conductivité molaire ionique dépend de la charge, la taille, de la température et de l'environnement de cet ion.

L'équation (**) se simplifie :

$$\chi = \sum_i C_i \cdot \lambda_i$$

λ_i : Dépend de la nature ionique, de la concentration ionique C_i , de la température mais aussi de la nature du solvant (dans ce cas l'eau comme solvant), elle s'exprime en $\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$.

Cette dépendance est assez limitée, pour s'extraire de cette dépendance de λ_i avec C_i , il existe des tables donnant les valeurs extrapolées à concentration C_i nulle noté λ_i^0 .

En première approximation, on peut écrire :

$$\chi = \sum_i C_i \cdot \lambda_i^0$$

où λ_i^0 est la conductivité molaire ionique limite et $\lambda_i \cong \lambda_i^0$ si la solution n'est pas trop concentrée.

Tableau V-2. Conductivités molaires ioniques à 25°C.

Cations	$\lambda_i^0 \cdot 10^4 (\text{S} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^2)$	Anion	$\lambda_i^0 \cdot 10^4 (\text{S} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^2)$
H ⁺	350,0	OH ⁻	198,4
K ⁺	73,54	Cl ⁻	76,39
Na ⁺	50,12	Br ⁻	78,18
Li ⁺	38,7	I ⁻	76,88
Ba ²⁺	127,2	NO ₃ ⁻	71,50
Ca ²⁺	119,1	HCO ₃ ⁻	44,5
pB ²⁺	139,0	CHCOO ⁻	40,9
Cu ²⁺	107,2	C ₆ H ₅ COO ⁻	32,4
Mg ²⁺	106,2	SO ₄ ²⁻	160,0
Ag ⁺	61,9	PO ₄ ³⁻	278,4
NH ₄ ⁺	73,4	F ⁻	55,4
Al ³⁺	189,0	HPO ₄ ²⁻	114,0

Note 01. Dans les tables, cette grandeur est plus souvent ramenée à l'unité de charge, notée $\frac{1}{n} \lambda_i^0$ ($\text{mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$), par exemple : l'ion Al^{3+} , les tables indiqueront:

$$\lambda_{\text{Al}^{3+}}^0 = 189 \cdot 10^{-4} \text{ ou } \lambda_{\frac{1}{3}\text{Al}^{3+}}^0 = 63 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^2$$

C'est la première valeur qu'il convient d'utiliser dans la formule de la page précédente.

$$\lambda_{\text{Al}^{3+}}^0 = 3 \cdot \lambda_{\frac{1}{3}\text{Al}^{3+}}^0$$

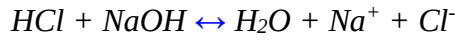
Note 02. D'autres tables donnent la somme des conductivités molaires ioniques des anions et cations.

Par exemple :

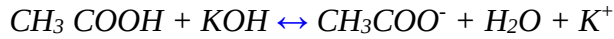
$$\begin{aligned} \lambda_{\text{NaCl}}^0 &= 126,4 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^2 = \lambda_{\text{Na}^+}^0 + \lambda_{\text{Cl}^-}^0 \\ \lambda_{\text{MgCl}_2}^0 &= 258 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^2 = \lambda_{\text{Mg}^{2+}}^0 + 2 \cdot \lambda_{\text{Cl}^-}^0 \end{aligned}$$

6.3.3. Allures des courbes du dosage conductimétrique.

1. Titration d'un d'électrolyte fort par un électrolyte fort : Exemple :



2. Titration d'un électrolyte faible par un électrolyte fort : Exemple :



3. Titration d'un électrolyte fort (base conjuguée d'un un acide faible) par un électrolyte fort. Exemple : $CH_3COONa + HCl \leftrightarrow CH_3COO^- + Cl^- + Na^+$

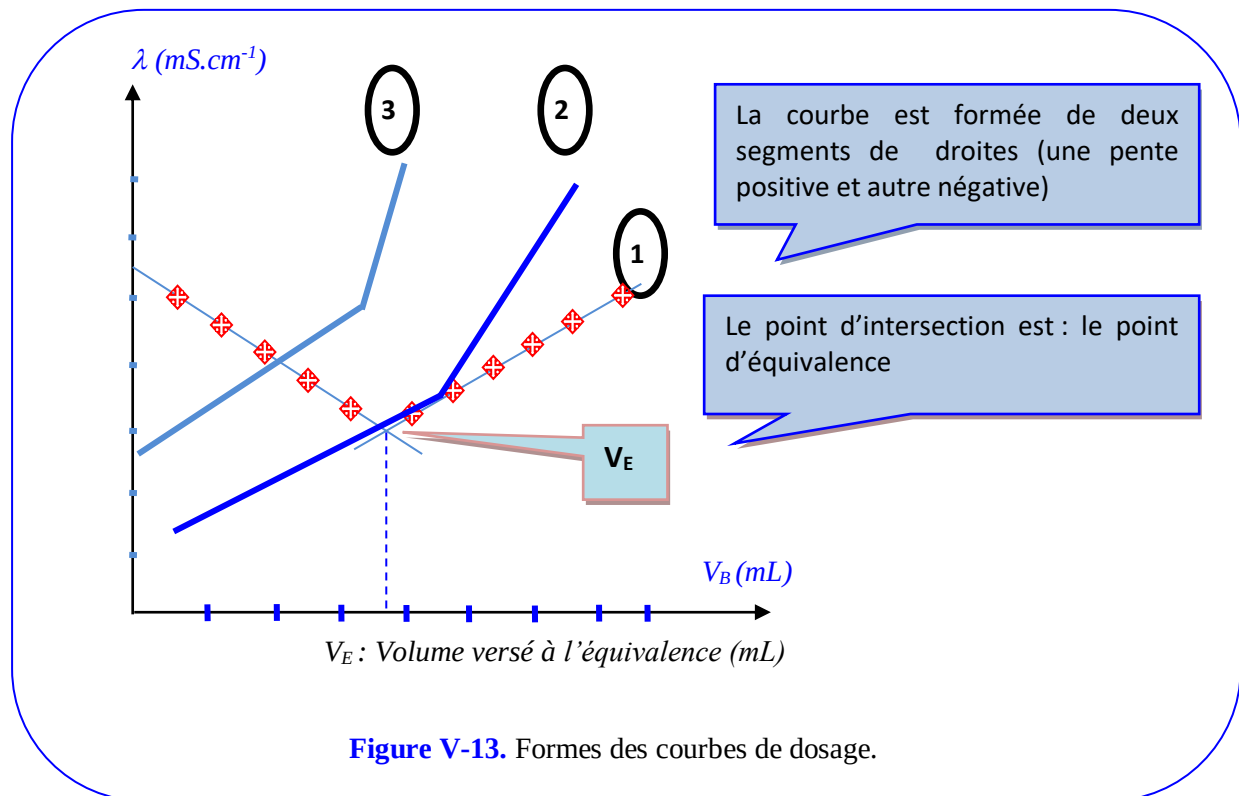


Figure V-13. Formes des courbes de dosage.

6.3.4. Exemple d'application.

Une solution de $AgNO_3$ de concentration $C=10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} = 1.\text{mol.m}^{-3}$.

On donne : $\lambda_{Ag^+}^0 \cong 6,192 \text{ mS.mol}^{-1}.\text{m}^2$ et $\lambda_{NO_3^-}^0 \cong 7,144 \text{ mS.mol}^{-1}.\text{m}^2$

Sa conductivité s'écrit :

$$\chi = \sum_i c_i \cdot \lambda_i$$

$$\Rightarrow \chi = [Ag^+] \lambda_{Ag^+} + [NO_3^-] \lambda_{NO_3^-} + [H_3O^+] \lambda_{H_3O^+} + [OH^-] \lambda_{OH^-}$$

Première approximation : $[H_3O^+]$ et $[OH^-] \ll [Ag^+]$ et $[NO_3^-]$

$$\text{On aura : } \chi = [Ag^+] \lambda_{Ag^+} + [NO_3^-] \lambda_{NO_3^-}$$

La dissolution d' AgNO_3 indique : $C = [\text{Ag}^+] = [\text{NO}_3^-] \Rightarrow \chi = C(\lambda_{\text{Ag}^+} + \lambda_{\text{NO}_3^-})$

$\Rightarrow \chi_{\text{calculée}} = 13,34 \text{ mS.m}^{-1}$ et $\chi_{\text{mesurée}} = 13,05 \text{ mS.m}^{-1}$ et écart relatif = $\frac{|\chi_{\text{mes}} - \chi_{\text{cal}}|}{\chi_{\text{mes}}} < 3\%$.

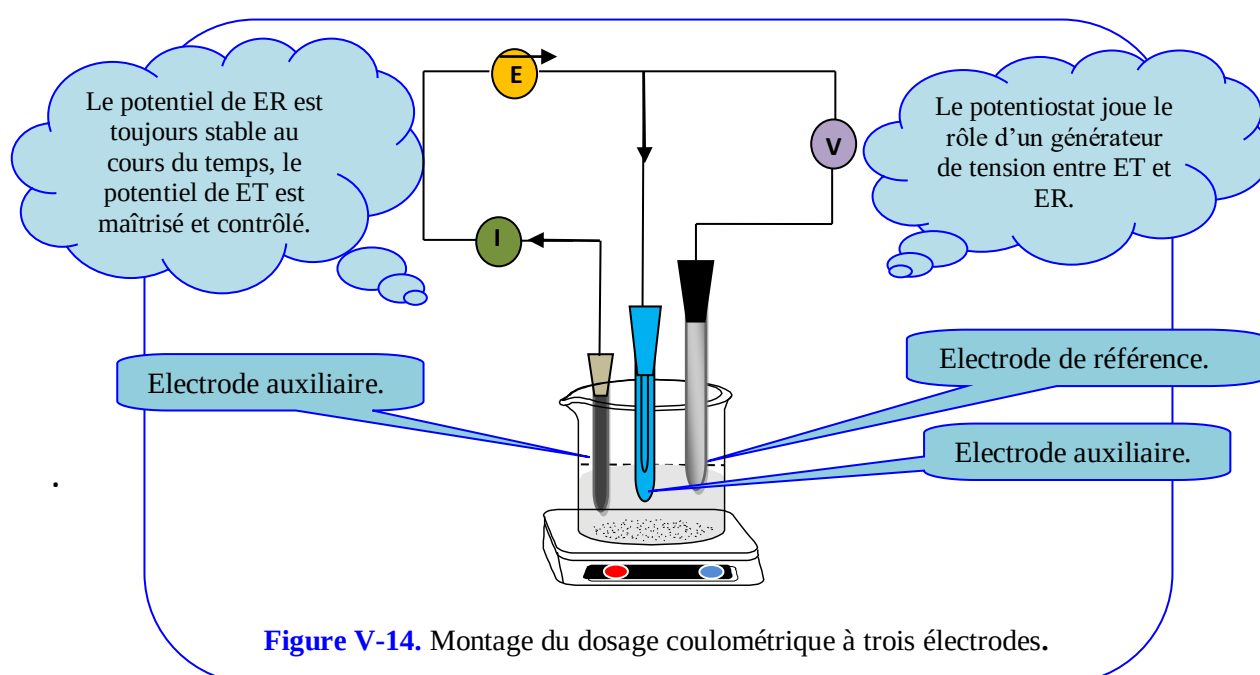
Le dosage conductimétrique est réalisé dans plusieurs domaines d'application lors des titrages, cité précédemment, acido-basique, précipitation, complexométrique et oxydo-réduction.

7. Coulométrie

7.1. Introduction.

La coulométrie est considérée comme une méthode analytique particulière de l'analyse volumétrique, la différence est dans le fait que la solution titrée est préparée par électrolyse directement dans la cellule du dosage, où se consomme la totalité de la substance à doser. En plus, l'intensité du courant est analogue à la normalité ou la molarité dans la solution étalon et le temps est analogue au volume analysé.

Principalement, la coulométrie est basée sur la mesure d'une quantité d'électricité Q (exprimée en coulombs) qui parcourt le circuit lors d'une transformation électrochimique, en utilisant toujours des courbes intensité-potentiel. On mesure un temps et non pas un volume.



Cette technique est principalement contrôlée par la loi de Faraday donnant la quantité de la substance ayant réagit, suivant l'équation suivante :

$$m = \frac{M \cdot Q}{n \cdot F}$$

Où : m est la masse de l'élément considéré exprimée en gramme (g), M est la masse molaire de l'élément considéré en g/mol, n est la valence de l'ion, F est la constante de Faraday et Q, soit la quantité d'électricité cumulée au cours du temps exprimée en coulomb (C).

Sur un coulomètre, l'intensité est réglée en fonction de la concentration du composé à doser, plusieurs types de coulomètres sont actuellement utilisés comme : coulomètres électroniques et électrochimiques.

7.2. Catégories de coulométrie.

On distingue deux grandes catégories, une Coulométrie directe et indirecte.

7.2.1. Coulométrie directe.

Dans cette technique directe, la quantité du composé à doser réagit sur une électrode dont le potentiel reste constant, lorsque le courant diminue. Le processus d'électrolyse permet d'oxyder ou réduire totalement cette substance. En fait, la quantité d'électricité mise en jeu lors de l'électrolyse est en fonction de la quantité de cette substance oxydée ou réduite. Cette méthode directe concerne généralement les couples électrochimiques rapides qui ne nécessitent pas l'application d'une surtension élevée avec des potentiels appliqués plus faibles et sans réactions électrochimiques secondaires. La coulométrie directe se subdivise en deux types :

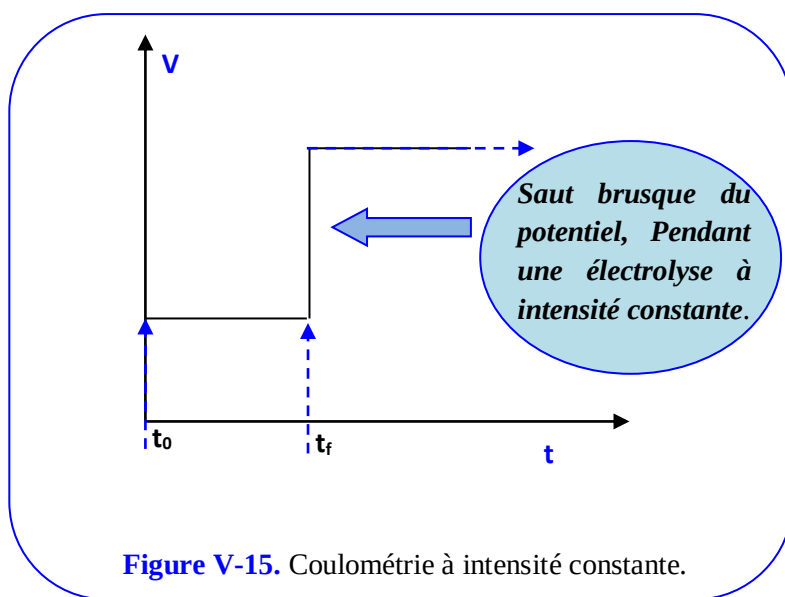
7.2.1.1. Coulométrie à potentiel imposé, où potentiel constant : elle consiste à maintenir le potentiel électrique constant durant la réaction.

Cette méthode est la plus simple à réaliser, dans ce cas, le potentiel de l'électrode de travail est constant, tout en mesurant l'intensité qui parcourt l'appareil coulométrique au cours de la transformation de la substance à doser.

Le tracé $i = f(t)$, une fonction exponentielle décroissante de l'intensité du courant en fonction du temps, en mesurant l'aire entre la courbe et les deux axes, la quantité d'électricité consommée est déterminée en intégrant l'intensité enregistrée au cours du temps.

7.2.1.2. Coulométrie à intensité imposée, où courant constant: elle consiste à maintenir l'intensité du courant constante.

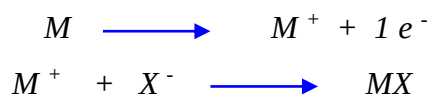
Dans ce type de coulométrie, la burette est assimilée au courant, on applique une intensité de courant qui va transformer un composé titrant, tout en mesurant l'évolution du potentiel au cours du temps. Lors de l'électrolyse, l'intensité dans ce cas est fixe, le potentiel enregistré reste constant tant qu'il reste sur l'électrode du métal à oxyder ou à réduire.



Lorsque la totalité des substances à doser a réagi, le potentiel varie brusquement pour indiquer l'oxydation. La quantité d'électricité mise en jeu est en fonction du temps pendant la quelle le potentiel est maintenu constant.

7.2.2. Coulométrie indirecte.

Le dosage coulométrique indirect pourrait être effectué pour des couples électrochimiques complexes. Une réaction chimique spontanée se produise avec les éléments du couple électrochimique à doser. Un composé X^- réagit sur un ion métallique M^+ obtenu par oxydation d'un métal M selon les processus élémentaires suivants :



Si l'ion X^- subit une transformation totale en MX . La quantité d'électricité enregistrée correspond aux quantités nécessaires de l'ion métallique M^+ est en fonction de la quantité initiale de X^- présent dans le milieu.

La quantité de réactif produite peut être facilement calculée à l'aide de la loi de Faraday :

$$Q = i \cdot t$$

Avec Q : quantité d'électricité mise en jeux lors de la transformation électrochimique exprimée en coulomb (C), i : est l'intensité du courant exprimée en ampère (A) et t est le temps de l'électrolyse en secondes (s).

La technique par coulométrie est réalisée avec une bonne précision pour la titration de nombreux réactifs: des acides, des bases, des oxydants, des réducteurs, des ions, des halogènes et d'autres. Surtout pour des réactifs dont l'utilisation en tant que solution titrée s'avère très difficile tels que le cuivre et le brome. En plus, des dosages à faibles concentrations.

7.3. Exemple d'application.

7.3.1. Dosage des ions ferriques.



*La réduction d'une mole de Fe^{3+} nécessite 1mole d' e^- , La quantité Q relative à une mole d' e^-
Par convention : $1F = N \cdot e^-$ (où N : nombre d'avogadro, et e^- : charge élémentaire $1e^-$), pour une intensité $i = 10^{-3}A$ pendant $t = 100s$, la quantité : $Q = 10^{-3} \cdot 10^2 = 10^{-1} C$.*

La quantité de Fe^{3+} transformée est donnée par la loi de Faraday :

$$m_{(Fe^{3+})} = \frac{M.Q}{n.F} = \frac{55,84.10^{-1}}{1.96500} = 57,86.10^{-6}g \Rightarrow m_{(Fe^{3+})} = 57,86.10^{-6}g.$$

La masse des ions ferriques ayant été consommé lors de la transformation électrochimique.

7.3.2. Dosage en iodométrie.

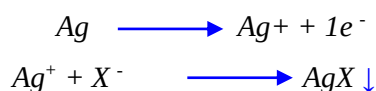


La méthode de Karl Fischer est utilisée comme une méthode chimique de mesure de la teneur en eau d'un échantillon par dosage. Les dosages coulométriques de Karl Fischer nécessitent généralement deux solutions: un anolyte (la solution présente dans le compartiment anodique) et un catholyte (la solution présente dans le compartiment cathodique). Au cours de cette transformation électrochimique, l'oxydation du dioxyde de soufre SO_2 par le diiode I_2 selon la réaction suivante :



7.3.3. Dosage des halogénures.

Utilisation d'une électrode d'argent qui va pouvoir générer des ions Ag^{+} .



6.3.4. Dosage par bromuration.



Le Br_2 formé lors de la réaction d'oxydation se fixera sur des composés organiques tel que les phénols (oxyquinol) et les dérivés aminés.

La méthode de Karl Fischer pour déterminer la quantité d'eau dans un échantillon.

Doser les ions chlorure Cl^{-} dans les liquides biologiques.

La détermination de l'épaisseur de dépôts métalliques.

7. Polarographie.

La polarographie est une technique électro-analytique classée parmi les méthodes voltammétriques utilisée pour étudier les solutions contenant une ou plusieurs substances réductibles ou oxydables à des concentrations inférieures à $10^{-3} M$. Cette méthode électrochimique est basée sur l'exploitation des courbes intensité-potentiel.

Les courbes $I=f(E)$, l'intensité de courant est déterminée en fonction d'une variation continue de potentiel entre deux électrodes généralement, une à goutte de mercure et l'autre de référence. La différence d'intensité enregistrée entre deux paliers est proportionnelle au composé oxydé ou réduit.

7.1. Description.

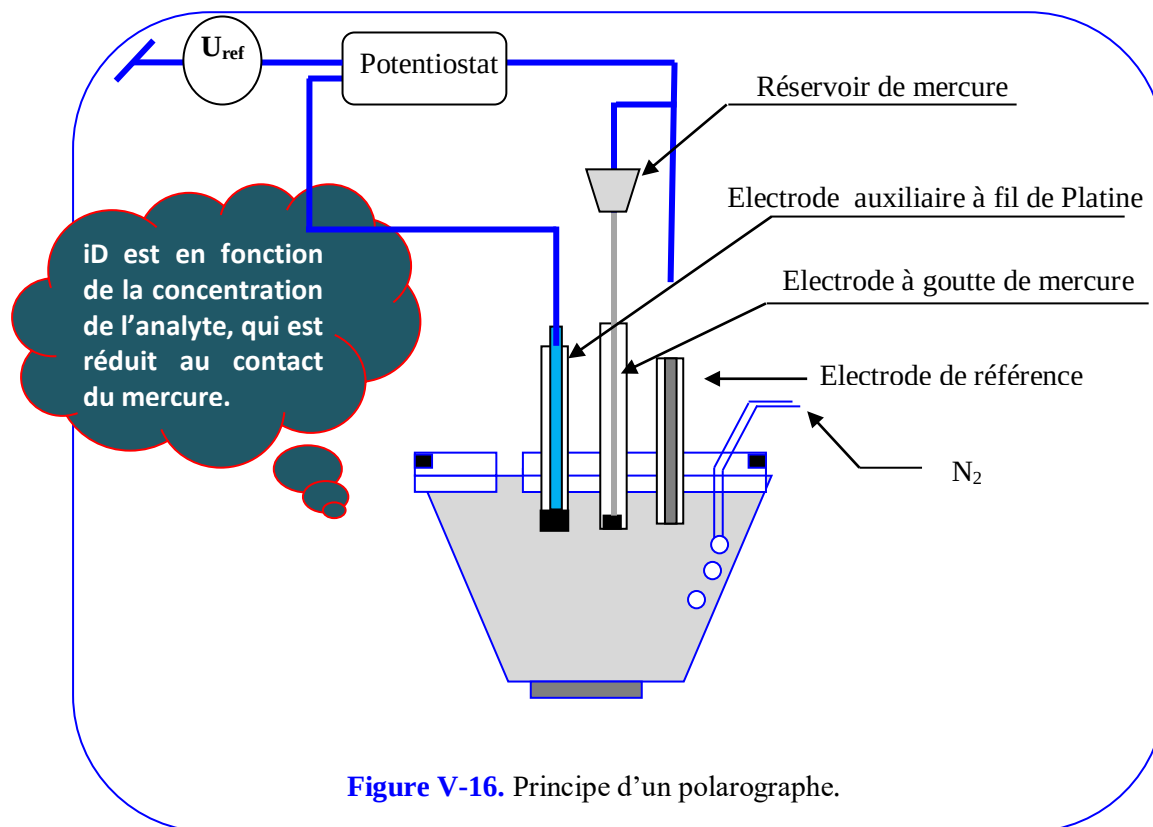
En polarographie avec une électrode à goutte de mercure, la limitation côté anodique est due à l'oxydation du mercure métallique dont le potentiel d'oxydation dépend de l'anion de l'électrolyte support (soit acide, soit des complexes, $E \geq + 0,4 V/ECS$), la limitation en réduction en solutions aqueuses par la réduction des protons (milieux acides) ou de l'eau (milieux neutres ou basiques).

7.2. Etude polarographique.

Dans une cellule constituée de deux électrodes plongées dans une solution à analyser, pour des conditions opératoires fixes, on applique une tension électrique croissant avec le temps, puis on mesure le courant d'électrolyse correspondant, selon une courbe courant-tension d'une solution contenant une substance électro-réductible.

Les trois électrodes utilisées sont :

- ⊕ Une électrode de référence de potentiel constant.
- ⊕ Une électrode travail à goutte de mercure tombante (cathode), où le potentiel varie entre le potentiel d'oxydation du mercure et le potentiel de réduction de l'électrolyte.
- ⊕ Une électrode auxiliaire à fil de Platine (anode).



Expérimentalement, on applique à la goutte de mercure, une tension variable continue E_{indic} , fonction linéaire du temps, dont l'incrément (ou vitesse de balayage) est de l'ordre de 1 à 2 mV/s à partir du potentiel initial E_i choisi. La tension appliquée entre les électrodes indicatrice et de référence est de :

$$E_{indic} - E_{Réf} = E_i \pm v.t$$

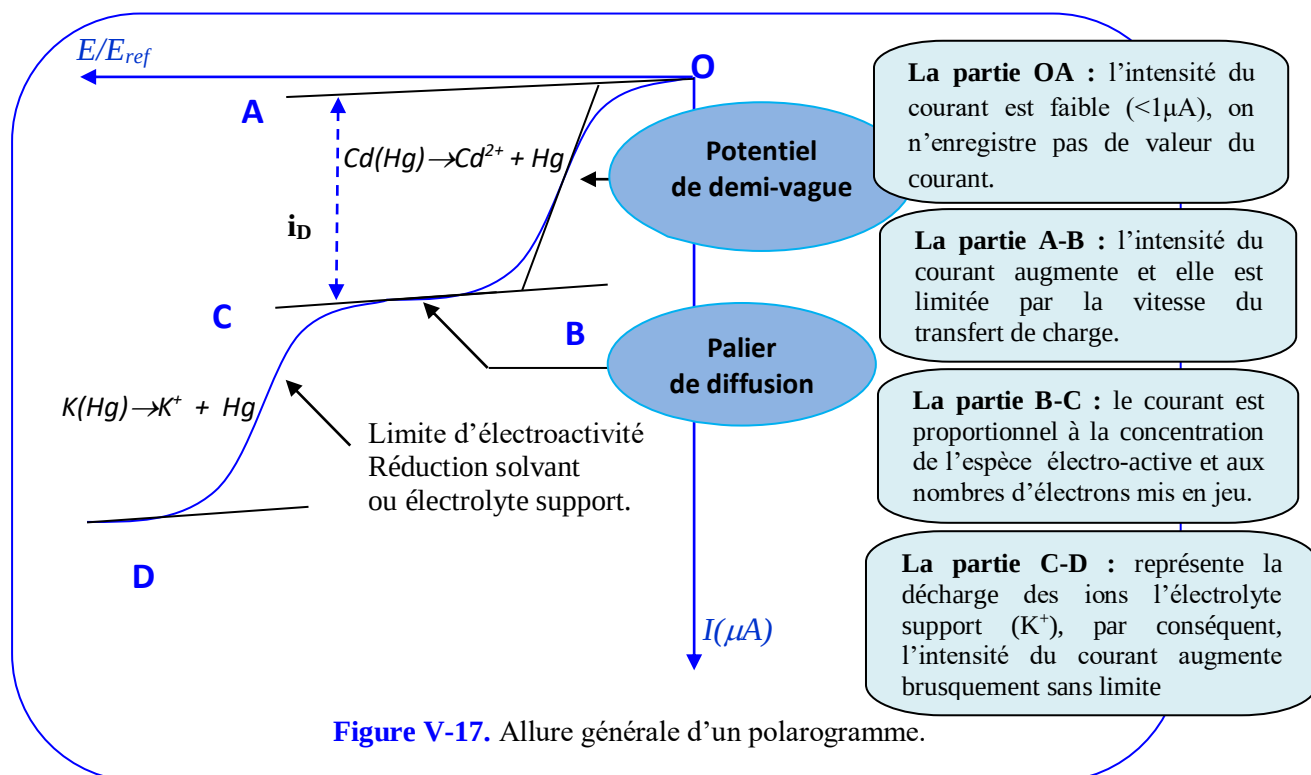
$E_{Réf}$: potentiel de l'électrode de référence ; v : vitesse de balayage des potentiels, le signe ($\pm$) désigne que le balayage se fait dans deux sens : sens anodique ($v > 0$) ou cathodique ($v < 0$).

Le courant limite de diffusion i_D est déterminé par la hauteur d'un palier.

i_D est en fonction de la concentration de l'analyte, qui est réduit au contact du mercure. Le potentiel de demi-vague, déterminé à la mi-hauteur $i_{D/2}$ du palier, caractéristique de chaque analyte et permet une exploitation qualitative du polarogramme.

7.3. Allure des courbes polarographique.

Le polarogramme $I = f(E)$ se compose d'un ou plusieurs paliers, A-B, B-C, C-D.



Lorsque le courant augmente, l'intensité augmente aussi. Ensuite, il y aura formation d'une goutte qui tombe et ainsi de suite, alors on obtient une courbe en zigzag, mais on trace le courant moyen. La courbe obtenue en forme sigmoïdale (une courbe en « S ») appelée vague polarographique. La hauteur de la vague est proportionnelle à la concentration et le potentiel de la vague est caractéristique de la substance électrolysée. Ce potentiel est appelé « potentiel de demi-vague » ou « potentiel de demi-palier », il désigne le potentiel dans le quel le courant atteint la moitié de sa valeur limite. Les résultats tirés du polagrogramme des informations qualitative et quantitative, qualitative par la mesure du potentiel de demi-vague, et quantitative par la mesure d'un courant limite qui correspond à la concentration de la substance existante en solution.

7.4. Equation de la vague polarographique $I=f(E)$.

Dans le cas de la polarographie l'équation de la vague polarographique s'écrit :

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_{L\text{Red}} - i}{i - i_{L\text{Ox}}}$$

Le potentiel de demi-vague correspond à : $i = \frac{i_{L\text{Ox}} + i_{L\text{Red}}}{2}$

Le $E_{1/2}$ s'écrit : $E_{1/2} = E^0$

En appliquant l'équation d'ILKOVI, L'intensité du courant moyen est donnée par la relation suivante :

$$id = 607.n.D^{1/2}.Cs.m^{2/3}.t^{1/6}$$

id : Courant de diffusion durant la vie de la goutte exprimé en μA .

607 : Constante en fonction de π , de F constante de Faraday et de la densité du mercure.

n : Nombre d'électrons échangés.

D : Coefficient de diffusion du dépolarisant exprimé en cm^2/s .

C : Concentration de la substance exprimé en $mmol/L$.

m : Débit du capillaire en (mg/sec) .

t : Temps de vie d'une goutte en seconde (s).

Dans le dosage, l'équation ci-dessus s'écrit plus simplement où le K : constante lié au (méthode et appareil) ce qui la fait une constante pour un dosage donnée.

$$id = k.C$$

Il existe différentes techniques polarographiques :

1. Polarographie conventionnelle.
2. Polarographie impulsionnelle normale.
3. Polarographie différentielle impulsionnelle.

Note : Plusieurs inconvénients s'accompagnent avec l'utilisation de l'EGM, en plus des problèmes liés à la toxicité du mercure. De nombreuses substances organiques ne peuvent pas être accumulées électrolytiquement sur l'EGM. D'autres composés à analyser (comme Ag) ont des potentiels d'oxydations plus positifs que celui du mercure, c'est pour ça ils ne peuvent pas être analysés sur l'EGM.

7.5. Domaines d'applications. Le tableau ci-dessous regroupe des applications utilisant le dosage polarographique.

Tableau V-1. Applications de la polarographie.

Domaines	Applications- Polarographie
Environnement	Identifier des traces de métaux lourds et des polluants organiques.
Traitement de surface	Analyser : métaux, additifs, réducteurs, impuretés.
Pharmaceutique,	Déterminer les vitamines, stéroïdes, antibiotiques, psychotropes.
Agroalimentaire	Analyser : des vitamines, des composés contaminants (toxines et métaux).
Plastique et des polymères	Identifier des additifs.

REFERENCES.

- [1] AFNOR, (a) V03-110 : Validation intra laboratoire d'une méthode d'analyse. (b) NF03-110 (Linéarité, seuil de détection, seuil de quantification). (c) NF ISO5725-1 (justesse, Répétabilité, Reproductibilité) (d) NF ISO 5525-1 (Fidélité)
- [2] Feinberg M. (2010a) Principes et vocabulaire in Validation des méthodes d'analyse quantitative par le profil d'exactitude. Le Cahier des Techniques de l'Inra, numéro spécial, 13-25.
- [3] Feinberg M. (2010b) Mise en œuvre du profil d'exactitude in Validation des méthodes d'analyse quantitative par le profil d'exactitude. Le Cahier des Techniques de l'Inra, numéro spécial, 27-44.
- [4] Woodhouse D. (1999) "Qualité et assurance-qualité", in: "Qualité et Internationalisation de l'enseignement supérieur " IMHE, OCDE.
- [5] D. A., W. D. M. H. F. J. Skoog (1997) Chimie analytique, Bruxelles: De Boeck Université.
- [6] International Biopharmaceutical Association, «Coulometry», site Interne <http://www.bssintranet.com/encyclopedia/Analytical%20chemistry/Coulometry.php>, 2004.
- [7] techniques de l'ingénieur, Voltampérométrie, P : [2125], [2126] [2127], [2128], (2008).
- [8] Laviron E. (1961) Bull. Soc. Chim. Fr., 2325.
- [9] Harvey D.(2000) Modern Analytical Chemistry, McGraw-Hill companies 2000.
- [10] Skoog West Holler Crough, Fundamentals of Analytical Chemistry. Eight edition 2004.
- [11] Atkins and Jones Principes de chimie 2ème édition de Boeck.