

CHIMIE GENERALE - CHIMIE ANALYTIQUE

Cahier « Généralités »

TRAVAUX PRATIQUES



Marc LEGRAS
mlegras@esitpa.org

Dernière mise à jour le 20 novembre 2001

SOMMAIRE

GENERALITES	2
LES COMPTE-RENDUS	3
LA VERRERIE DE LABORATOIRE.....	4
A) VERRERIE GENERALE.....	4
B) VERRERIE GRADUEE.....	4
C) VERRERIE JAUGEE.....	6
APPRECIATION DES RESULTATS - INCERTITUDES	8
A) CAUSES D'ERREURS :	8
1) <u>Erreurs systématiques : elles peuvent être dues :</u>	8
2) <u>Erreurs fortuites :</u>	8
B) APPRECIATION DE LA MESURE DANS LES DOSAGES VOLUMETRIQUES COURANTS.....	8
1) <u>Pipettes jaugées</u>	9
2) <u>Burettes</u>	9
3) <u>Balance</u>	9
4) <u>Titre des solutions connues</u>	9
C) ESTIMATION DE L'ERREUR SUR UN RESULTAT EXPERIMENTAL	9
1) <u>Détermination de l'erreur par le calcul</u>	9
2) <u>Détermination statistique</u>	11
3) <u>Exemple</u>	12
D) PRESENTATION DES RESULTATS.....	12
LA CHROMATOGRAPHIE.....	14
A) GENERALITES.....	14
B) GRANDEURS FONDAMENTALES.....	15
1) <i>Grandeurs de rétention</i>	15
2) <i>Sélectivité</i>	16
3) <i>Efficacité d'une colonne - Nombre de plateaux théoriques</i>	16
4) <i>Résolution</i>	17
C) APPAREILLAGE	17
1) <u>Chromatographie en phase liquide</u>	17
2) <u>Chromatographie en phase gazeuse</u>	18
VOLUMETRIE	20
A) DIFFERENTS TYPES DE REACTIONS.....	20
1) <i>Acidimétrie : Réactions de neutralisation entre acides et bases.</i>	20
2) <i>Oxydoréduction : réactions d'échange d'électrons.</i>	20
3) <i>Réactions de précipitation</i>	21
4) <i>Réactions complexométriques</i>	21
B) DIFFERENTS MOYENS D'EXPRIMER LA CONCENTRATION D'UNE SOLUTION.....	21
1) <i>Titre pondéral, concentration pondérale, concentration molale ou molalité</i>	21
2) <i>Titre molaire, concentration molaire ou molarité</i>	21
3) <i>Normalité</i>	21
4) <i>Solution étalon</i>	22

GENERALITES

6 TP fixes de 3h

ou

6 TP tournants de 3h15min

 **Le port de la blouse est obligatoire, et "le savoir être" est recommandé**  

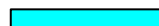
Si vous travaillez en binôme ; il s'agit donc d'un travail en commun: chacun doit prendre part à la fois à la manipulation et à la rédaction.

Si vous quittez la salle, prévenir le professeur pour des raisons de sécurité.

Vous êtes priés de laisser la salle et la verrerie aussi propre que vous les avez trouvées :

- Burette remplie d'eau permutée.
- Appareils de mesure sur 0 ou arrêt.
- Ne pas mélanger le matériel avec les manipulations voisines.
- Paillasse impeccable (ne pas hésiter à se servir des éponges, des goupillons et du produit à récurer !).

La plupart des manipulations se font à l'eau distillée
pissettes et bonbonne à simple trait bleu:



Certaines manipulations se font à l'eau Milli-Q® (Nano-pure)
pissettes et bonbonne à double trait bleu:



La préparation préalable des T.P. est un gain de temps certain lors de la manipulation !

Les appareils sont fragiles et coûteux, il faut donc les manipuler avec beaucoup de précautions.

Avant de quitter la salle, faire viser votre paillasse par la Technicienne.

LES COMPTE-RENDUS

Les comptes-rendus de T.P. doivent être remis en fin de séance au Professeur.

Dans tous les cas indiquer: vos noms, la date et les solutions inconnues utilisées.

Faire apparaître :

le **Titre du TP** (pas « TP de Chimie n°1 »),

le **But du TP** ; il est souvent plus facile de l'écrire à la fin de la manipulation,

le **Principe** : Rappel théorique (sans recopier le fascicule : montrer juste que vous avez compris ce que vous faites) Réactions mises en jeu, schémas de la manipulation....

le **Mode opératoire**, soit les conditions de votre manipulation (prises d'essai exactes, contenances de matériel, appareillage utilisé avec marque et type de l'appareil, nature des différentes électrodes.....).

les **Résultats** expérimentaux, si possible sous forme de tableaux clairs, de courbes (tous les graphiques doivent impérativement contenir : titres, échelles, légendes et unités).

les **Calculs** (un exemple d'application numérique) et résultats avec leur incertitude.

l'**Analyse** des résultats, comparaison des différentes méthodes et réponses aux questions s'il y a lieu.

la **Conclusion** (éviter les «rapide, facile, dur..... »).

Le compte rendu doit être clair et agréable à lire, faites apparaître le plan. Les résultats doivent être parfaitement mis en évidence au correcteur. Une personne qualifiée extérieure doit être en mesure de refaire la même manipulation à partir de vos données.

LA VERRERIE DE LABORATOIRE

*La précision des résultats est fonction du matériel utilisé.
Le matériel devra donc être adapté à chaque situation.*

A) Verrerie Générale

Cette verrerie est utilisée pour effectuer des manipulations qui ne nécessitent pas une connaissance précise des volumes.

- Tube à essai, pipette pasteur, capillaire.
- Bécher, erlenmeyer : On réalise de préférence le dosage dans un erlenmeyer.
 - Placer l'erien sur fond blanc (meilleure appréciation des changements de coloration)
 - Amener la pointe de la burette dans le col de l'erien. Un peu avant le virage, faire tomber les gouttes de réactif se trouvant sur les parois avec un jet de pissette.
- Fiole à vide, entonnoir, mortier, verre de montre, cristalliseur, cuve.



Erlenmeyer



Tube à essai

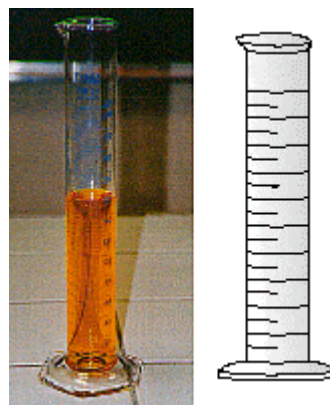


Bécher

B) Verrerie Graduée

Cette verrerie permet de mesurer de façon peu précise des volumes variant de 1 à 500 ml. L'incertitude absolue sur le volume mesuré est de l'ordre du volume correspondant à une graduation.

● Eprouvette : Cylindres gradués approximativement. Ne pas utiliser pour mesurer un volume exact.



● Pipette graduée.

● Burettes à robinet :

Etalonnées pour délivrer un volume variable de liquide.

- Vider la burette de l'eau distillée qu'elle contient ; déboucher si nécessaire. Vérifier l'étanchéité du robinet.
- Rincer la burette avec la solution qu'elle doit contenir.
- Introduire environ 10 cm³ de cette solution et rincer toute la burette en amenant le liquide en contact avec toutes les parois. Jeter le liquide.
- Replacer la burette sur son support et la remplir de solution au-dessus de zéro. Eliminer toutes les bulles d'air en particulier dans le capillaire sous le robinet.
- Ajuster le bas du ménisque tangent au trait zéro.
- Après usage, la vider, la rincer et la laisser remplie d'eau distillée.

Extraits de normes NF

Classes de précision	Capacités (en ml)	Graduation (en ml)	Tolérances sur la capacité en tout point de l'échelle (en ml)
A	10	0,05	±0,02
	25	0,05	±0,03
	50	0,1	±0,05
	100	0,2	±0,1
B	10	0,05	±0,05
	25	0,05	±0,05
	25	0,1	±0,1
	50	0,1	±0,1
	100	0,2	±0,2

Désigner une burette à robinet par les mots « burette à robinet » suivis de l'indication de sa capacité, de sa subdivision, de sa classe de précision (A ou B) et de la référence à la présente norme.

C) Verrerie Jaugée

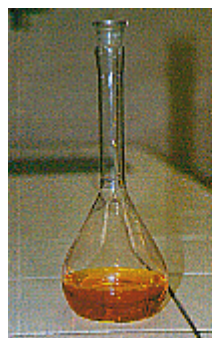
Cette verrerie permet de mesurer des volumes précis. L'incertitude relative de la mesure dépend de la classe du matériel :

Classe B : tolérance inférieure à 0,5% du volume total.

Classe A : tolérance inférieure à 0,2% du volume total.

La verrerie jaugée ne doit pas subir de traitement thermique (ni frigo, ni étuve).

● **Fioles jaugées:** Elles sont utilisées pour compléter à un volume donné, le bas du ménisque arrive alors au niveau du trait de jauge. Une fiole jaugée est utilisée pour diluer une solution dans un rapport connu et pour préparer des solutions de titre connu par dilution à un volume connu d'une masse connue de soluté.



On la rince avec le liquide utilisé pour compléter au trait de jauge.

Elles ne sont pas destinées à délivrer un volume connu. Une fiole jaugée est étalonnée en général à 20°C ; il est donc indispensable de la laisser à cette température et de ne jamais la chauffer ou la refroidir. En effet, lorsqu'elle est chauffée, le verre se dilate et ne revient pas à sa position initiale. Le volume affiché est donc, dans ce cas, entaché d'une incertitude, supérieure à celle tolérée, et inconnue. Si on souhaite prélever un volume donné à l'aide d'une fiole jaugée, il conviendra de rincer la fiole et de récupérer les solutions de rinçage.

Erreurs maximales tolérées en plus ou en moins sur la capacité des fioles jaugées

Capacités nominales (ml)	5	10	20	25	50	100	200	250	500	1000	2000
Classe A	0,025	0,025	0,04	0,04	0,06	0,10	0,15	0,15	0,25	0,40	0,60
Classe B	0,05	0,05	0,08	0,08	0,12	0,20	0,30	0,30	0,50	0,80	1,20

MARQUAGE : Chaque fiole jaugée doit comporter les indications suivantes : indication de la capacité, « ml » (symbole de l'unité de capacité), 20°C (température d'étalonnage), « A ou B » (suivant la classe de précision)

● **Pipettes volumétriques à deux traits:** Elles sont utilisées pour prélever et **délivrer** un volume donné. Le prélèvement de la solution s'effectue à partir d'un bécher (jamais directement dans la bouteille) après avoir préalablement rincé la verrerie utilisée avec la solution à prélever. Les pipettes doivent être maintenues verticales durant le prélèvement et l'écoulement de la solution. La pointe effilée doit toucher le récipient receveur avec un angle de 45°. On ne doit pas souffler dans la pipette pour faire couler la goutte restant dans la pointe.

Tolérances sur les pipettes (Normes AFNOR)

Précision Classe A			Précision Classe B	
Capacité nominale	Tolérance $\pm$ (ml)	Temps d'écoulement (s)	Capacité nominale	Tolérance $\pm$ (ml)
1	0,007	5 à 10	1	0,015
2	0,010	8 à 16	2	0,020
5	0,015	10 à 20	5	0,030
10	0,020	15 à 30	10	0,040
15	0,025	15 à 30	15	0,050
20	0,030	20 à 40	20	0,060
25	0,030	25 à 50	25	0,060
50	0,050	30 à 60	50	0,100
100	0,080	40 à 60	100	0,160

APPRECIATION DES RESULTATS - INCERTITUDES
--

Après réalisation d'un dosage ou d'une mesure, on sera donc en mesure de calculer la normalité puis la molarité d'une solution inconnue. Or toute mesure physique est entachée d'une certaine erreur. On doit donc calculer la marge supérieure de l'erreur entachant le résultat calculé.

A) Causes d'erreurs :

1) Erreurs systématiques : elles peuvent être dues :

- A la méthode utilisée :

Exemples :

- Indicateur coloré virant avant la neutralisation. On pourra y remédier en changeant l'indicateur ou chiffrer l'erreur.
- Réaction incomplète. On essaiera de changer la méthode ou de chiffrer l'erreur.

- Aux produits :

Exemples :

- Produits impurs
- Produits souillés

- Aux instruments :

Exemples :

- Instruments défectueux : Balance dérégulée, burette sale ou mal calibrée. On pourra y remédier en étalonnant l'instrument.
- Mauvaise utilisation de l'instrument : La pesée sur une balance au 1/10 de mg se fera à $\pm 0,0001$ g près.
- Les pipettes sont calibrées avec une certaine tolérance. Lecture sur la burette.

2) Erreurs fortuites :

Imprévisibles, incontrôlables. Seul un grand nombre de mesures peut permettre de les réduire.

B) Appréciation de la mesure dans les dosages volumétriques courants

En fait, on supposera que toutes les erreurs systématiques dues à la méthode ou à des produits et instruments défectueux sont éliminées et on ne calculera que la limite supérieure de l'erreur occasionnée par l'emploi des différents instruments.

1) Pipettes jaugées

Les pipettes jaugées sont livrées par le fabricant avec une tolérance sur les volumes qui est fixée par des normes (Cf. ci-dessus).

2) Burettes

Si on suppose que les burettes sont correctement étalonnées, les incertitudes sont dues aux lectures de graduation. On peut estimer que lors de la mise au zéro de la burette, on peut apprécier la demi division. De même lors de la lecture du volume : une demi division. Soit en tout : incertitude maximum sur le volume lu à la burette : 1 division.

Exemple : si la burette est graduée en 1/20 de cm³

$$V = 26,55 \pm 0,05 \text{ cm}^3$$

3) Balance

Si la balance est graduée en 1/10 de mg

Incertitude 1/2 division lors de la mise au zéro

Incertitude 1/2 division lors de la lecture

Soit une division = 0,0001g

4) Titre des solutions connues

Exemple : Soude 0,215 N à 0,5% près

$$N = (0,215 \pm 0,005) \text{ N}$$

C) Estimation de l'erreur sur un résultat expérimental

Il y a deux manières possibles d'estimer l'erreur sur une mesure : par le calcul en utilisant les erreurs dues au matériel ou de manière statistique si l'on dispose d'un nombre suffisant de résultats.

1) Détermination de l'erreur par le calcul

L'erreur absolue ΔZ sur une grandeur Z dépendant des grandeurs X_1 , X_2 , X_3 est donnée par la formule :

$$\Delta Z^2 = \left(\frac{df}{dX_1} \right)^2 \Delta X_1^2 + \left(\frac{df}{dX_2} \right)^2 \Delta X_2^2 + \dots$$

$$\text{Erreur relative} = \frac{\Delta Z}{Z}$$

En fait, nous ne cherchons pas à connaître l'erreur exacte mais la marge supérieure : nous utiliserons donc les relations approchées.

Incertitude relative sur un produit = somme des incertitudes relatives

$$\text{Si } Z = \frac{AB}{C} \quad \frac{?Z}{Z} = \frac{?A}{A} + \frac{?B}{B} + \frac{?C}{C}$$

Incertitude absolue sur une somme = somme des incertitudes absolues

$$\text{Si } Z = A + B - C \quad ?Z = ?A + ?B + ?C$$

La précision d'une mesure est l'incertitude relative que multiplie 100 exprimée en pourcentage.

Par contre, l'écriture d'un résultat se fait à l'aide de l'incertitude absolue.

Autre façon de calculer :

On peut préférer calculer la concentration à partir de la relation :

$$C = \frac{(m_2 - m_1)}{M \cdot V}$$

On peut alors déterminer directement l'incertitude relative sur la concentration, $\Delta C/C$, de la façon suivante :

1) Ecrire l'expression du logarithme de C, soit :

$$\ln C = \ln (m_2 - m_1) - \ln M - \ln V$$

2) Dériver cette expression :

$$dC / C = d(m_2 - m_1) / (m_2 - m_1) - dM / M - dV / V$$

avec $d(m_2 - m_1) = dm_2 - dm_1$, cette relation devient :

$$dC/C = dm_2/(m_2 - m_1) - dm_1/(m_2 - m_1) - dM/M - dV/V, \text{ soit}$$

$$dC/C = dm_2/m - dm_1/m - dM/M - dV/V \text{ (puisque } m = m_2 - m_1)$$

3) puis passer aux incertitudes, Δ , en changeant les signes «- » en signes «+ » car les incertitudes ne peuvent se compenser :

$$\frac{?C}{C} = \frac{(?m_2 + ?m_1)}{m} + \frac{?m}{m} + \frac{?V}{V}$$

2) Détermination statistique

Lorsque l'on aura réalisé un nombre suffisant de mesures (supérieur ou égal à 5) pour la même grandeur, on pourra envisager l'évaluation de la précision.

La précision caractérise la dispersion des résultats autour de la moyenne. Elle dépend du nombre de mesures et de la valeur choisie pour la probabilité (en général 95%, c.a.d. que la valeur réelle du résultat aura 95 chances sur cent de se trouver dans l'intervalle calculé).

Pour mesurer une grandeur X , on réalise une série de n mesures indépendantes qui donnent les résultats suivants $x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_n$.

La meilleure estimation possible de la valeur cherchée est la moyenne arithmétique :

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n}$$

La dispersion des mesures est caractérisée par l'écart type :

$$\hat{s} = \sqrt{\frac{\sum (\bar{x} - x_i)^2}{n-1}}$$

Il s'agit de la meilleure estimation de σ . (Sur la machine prendre σ_{n-1})

Chaque nouvelle mesure x_y aura 95 chances sur cent (ou 99%) de se trouver dans l'intervalle :

$$\bar{x} - t\hat{s} < x_y < \bar{x} + t\hat{s}$$

où t est donné par le tableau suivant :

n-1	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
t (95%)	12,70	4,30	3,18	2,77	2,57	2,45	2,36	2,30	2,26	2,23
t (99%)	63,66	9,92	5,84	4,60	4,00	3,71	3,50	3,35	3,25	3,17

11	12	14	15	16	17	18	19	20	∞
2,20	2,18	2,15	2,13	2,12	2,11	2,10	2,09	2,09	1,96
3,10	3,05	2,98	2,95	2,92	2,90	2,88	2,86	2,84	2,57

Pour calculer l'intervalle de confiance de la moyenne, on devra calculer l'écart type (erreur-type):

$$s_m = \frac{\hat{s}}{\sqrt{n}}$$

Il y a 95 (ou 99) chances sur cent pour que la valeur vraie (en dehors de toute erreur systématique) se place dans l'intervalle :

$$\bar{x} - t_{s_m} < x < \bar{x} + t_{s_m}$$

3) Exemple

Etalonnage d'une solution de permanganate de potassium environ 0,1N par l'acide oxalique.

La préparation de la solution d'acide oxalique nécessite une pesée et une dilution dans un jaugé. Le prélèvement est fait à la pipette. Le volume de permanganate est mesuré à la burette.

On peut estimer les limites supérieures des erreurs dues à la pesée, aux erreurs de volume et calculer une limite supérieure de l'erreur entachant le résultat :

Pour la pesée 0,0001/4,0000	Jaugé 0,60/500
Pipette 0,12/20	Burette 0,05/25

D'où pour le résultat une limite supérieure d'erreur de :

$0,0001/4,000 + 0,60/500 + 0,12/20 + 0,05/25$ soit au plus 1%.

Pour les dosages qui seront effectués, une précision de 1 à 2% suffit en pratique. On en conclut que l'on n'a pas besoin de tirer parti des informations données par un grand nombre de mesures et on admettra que toute mesure donne une estimation suffisante de la valeur vraie que l'on cherche à mesurer.

On cherchera seulement à se prémunir contre les erreurs fortuites grossières. Pour cela, on fera au minimum le dosage deux fois.

Si les deux volumes versés sont identiques à l'erreur de lecture près,

Exemple : $24,55 \pm 0,05 \text{ cm}^3$
 $24,60 \pm 0,05 \text{ cm}^3$

on admet qu'il n'y a pas lieu d'effectuer d'autre détermination.

D) Présentation des résultats

Le calcul de l'erreur relative et de l'erreur absolue permet de connaître le nombre de chiffres significatifs du résultat.

Exemple :	Normalité :	0,10286
	Erreur absolue :	$\pm 0,0011$

On écrira $N = (0,103 \pm 0,002) \text{ N}$

Le nombre de chiffres avec lesquels est donné le résultat doit correspondre à la précision obtenue, l'incertitude portant sur le dernier chiffre.

Un seul chiffre significatif pour l'erreur absolue

Exemple : Trouver les écritures de résultats correctes et incorrectes. Dans le dernier cas, réécrire le résultat de façon cohérente.

$$10,12 \pm 0,1$$

$$10,12 \pm 0,25$$

$$10,1 \pm 0,25$$

$$10,12 \pm 0,02$$

$$10,12 \cdot 10^{-3} \pm 0,02$$

$$10,12 \cdot 10^{-3} \pm 0,02 \cdot 10^{-5}$$

$$(10,12 \pm 0,02) \cdot 10^{-3}$$

$$0,001012 \pm 0,000002$$

$$0,001012 \pm 0,02 \cdot 10^{-3}$$

LA CHROMATOGRAPHIE

Découverte au début de ce siècle par TSWETT, qui souhaitant filtrer un broyat de feuilles vertes dans un tube de verre rempli de craie pillée, fit passer un solvant destiné à dissoudre la chlorophylle, constata que celle-ci se séparait en trois couches de couleurs différentes avant de sortir du tube.

Cette technique de séparation se développa à des fins analytiques qualitatives ou préparatives, en employant différentes poudres: alumine, silice le plus souvent, et de nombreux solvants éther, pentane, chloroforme, benzène etc..La présence d'un composé sur la colonne était suivie grâce à la couleur de ce dernier ou bien du fait de sa fluorescence sous l'effet d'une lampe à rayons ultra-violet. On remplaça plus tard, le solvant liquide par un gaz, dès qu'on a pu mettre au point des détecteurs sensibles et fiables pour mesurer les concentrations des composés analysés dans le gaz vecteur. On employa ensuite des colonnes placées dans des fours afin de rendre les séparations plus rapides. Aujourd'hui la C.P.G. a perdu de son importance du fait du développement de la H.P.L.C. (high performance liquid chromatography) où le solvant est un liquide ou un mélange de liquides propulsé par une pompe haute pression dans des colonnes métalliques munies de détecteurs U.V.

Mais, liquide ou gazeuse, la chromatographie reste l'outil rapide et très efficace de l'analyse de mélanges complexes (parfums, carburants) ou de traces (atmosphères, alimentation).

A) Généralités

Le terme chromatographie recouvre les méthodes de séparation basées sur la répartition des solutés entre une phase stationnaire (ou fixe) et une phase mobile. La première peut-être solide ou liquide, la seconde liquide ou gazeuse, ce qui conduit aux combinaisons suivantes :

- solide-liquide
- liquide-liquide
- solide-gaz
- liquide-gaz

Lors d'une chromatographie, la phase mobile se déplace à une vitesse constante v . Elle entraîne ainsi le soluté S qui se répartit entre les deux phases dans des proportions déterminées. Ceci détermine pour chaque constituant " i " un coefficient de partage exprimant le rapport des concentrations de ce constituant dans la phase fixe (C_f) et dans la phase mobile (C_m)

$$k_i = \frac{C_{f_i}}{C_{m_i}}$$

La phase mobile qui progresse le long du support granulaire provoque des perturbations successives de l'équilibre de répartition entre les 2 phases de chacun des constituants " i ". Cet équilibre est en permanence rétabli du fait de l'affinité des substances à séparer pour la phase fixe. Ce phénomène entraîne une migration de chaque constituant le long de la phase stationnaire avec une vitesse qui lui est propre.

La migration différentielle est régie par deux grands principes : l'adsorption et le partage

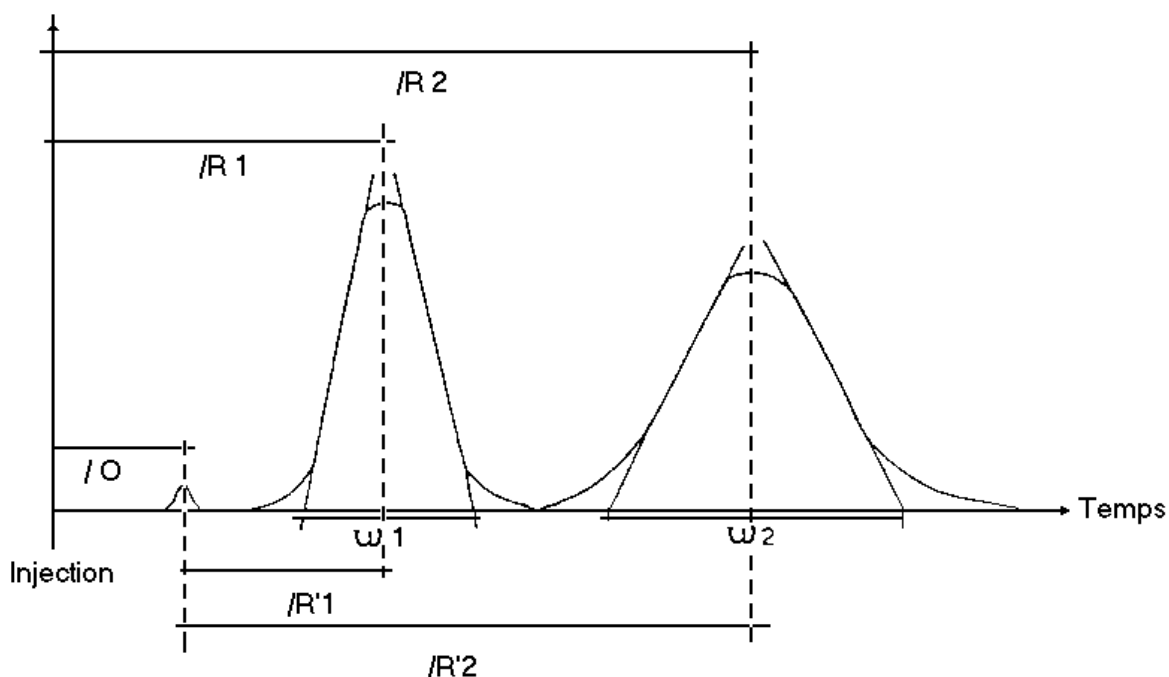
- Chromatographie d'adsorption : la phase stationnaire est un solide adsorbant et la séparation est fondée sur les différences d'adsorption des molécules du mélange par la phase fixe.
- Chromatographie de partage : la séparation est fondée sur des différences de solubilité des molécules dans la phase liquide qui imprègne un solide ou, plus généralement, des différences d'interaction avec des molécules greffées sur le solide.

B) Grandeurs fondamentales

Elles caractérisent une séparation. Une bonne séparation en chromatographie implique :

- Que les divers constituants du mélange soient retenus par le système, donc présentent une affinité suffisante pour la phase stationnaire.
- Que les différents pics (signal correspondant à la sortie des solutés du système) soient bien séparés, ce qui, pour 2 pics consécutifs, dépend de la distance séparant leurs 2 sommets et de leur largeur.
- Que l'analyse soit aussi rapide que possible.

1) Grandeurs de rétention



Si la quantité d'échantillon injectée est suffisamment petite, on obtient pour chaque composé un pic symétrique et gaussien.

t_r : temps de rétention = temps d'élution au maximum du pic (min)

t_0 : temps de rétention nul (composé non retenu)

t'_r : temps de rétention réduit $t'_r = t_r - t_0$

Le t'_r correspond au temps passé par le soluté dans la phase stationnaire.

On peut également parler de distance de rétention et, connaissant le débit de la phase mobile, de volume de rétention.

Le volume de rétention V_r est relié directement au coefficient de distribution K par la relation :

$$V_r = V_m + KV_s$$

où V_m = volume de phase éluante contenu dans la colonne

V_s = volume de la phase stationnaire

Pour s'affranchir des paramètres géométriques de la colonne, on utilise pour caractériser la rétention d'un composé, le facteur de capacité k' défini comme le rapport de la quantité de soluté dans la phase stationnaire à la quantité de soluté dans la phase mobile.

$$k' = \frac{C_s V_s}{C_m V_m} = K \frac{V_s}{V_m}$$

$$k' = \frac{V_r - V_m}{V_m} = \frac{t_r - t_0}{t_0}$$

$$\text{ou } t_r = t_0(1+k')$$

2) Sélectivité

Pour caractériser la distance séparant les sommets de 2 pics consécutifs 1 et 2 on utilise la sélectivité définie par la relation :

$$\alpha = \frac{t_{r2} - t_0}{t_{r1} - t_0} = \frac{t'_{r2}}{t'_{r1}}$$

3) Efficacité d'une colonne - Nombre de plateaux théoriques

L'efficacité d'une colonne chromatographique dont dépend l'étalement des pics, est mesurée, pour chaque composé, par le nombre de plateaux théoriques N_{th} contenus dans la colonne. Plus le nombre de plateau est important plus, l'efficacité est élevée.

$$N_{th} = 16 \left(\frac{t_r^2}{\sigma^2} \right) \text{ ou } N_{th} = 5,54 \left(\frac{t_r^2}{d^2} \right)$$

ω est la largeur du pic à la base et δ est la largeur du pic à mi-hauteur.

Le nombre de plateaux effectifs de la colonne est calculé à partir du temps de rétention réduit :

$$N_{eff} = 16 \left(\frac{t' r^2}{\sigma^2} \right) \text{ ou } N_{eff} = 5,54 \left(\frac{t' r^2}{d^2} \right)$$

Pour pouvoir comparer entre elles des colonnes de différentes longueurs, on définit la hauteur équivalente à un plateau théorique (HEPT ou H)

$$H = \frac{L}{N}$$

L étant la longueur de la colonne.

4) Résolution

La résolution entre 2 pics R_s est définie par la relation :

$$R_s = \frac{2(t_{r2} - t_{r1})}{(\sigma_2 + \sigma_1)}$$

R_s doit être aussi grand que possible. Pour des valeurs inférieures à 1 les pics se chevauchent

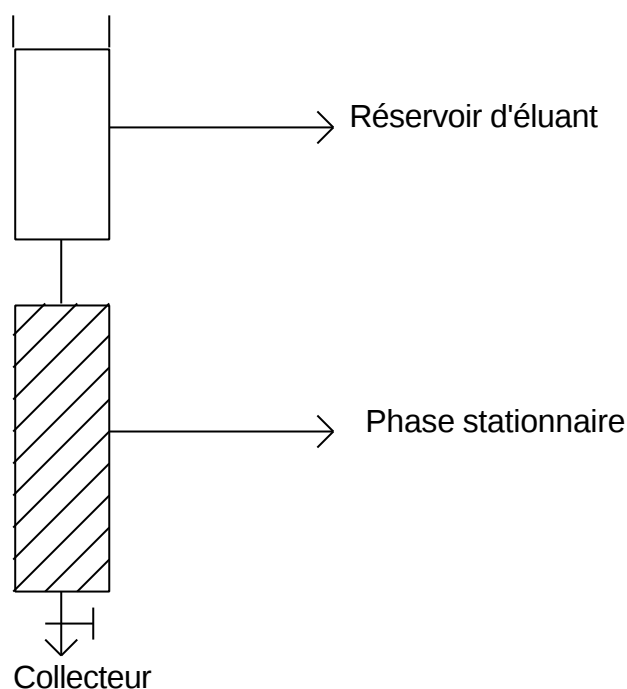
C) Appareillage

1) Chromatographie en phase liquide

L'appareillage de la chromatographie en phase liquide présente un certain nombre de caractéristiques qui sont fonction de la granulométrie de la phase stationnaire.

L'utilisation de phase stationnaire de granulométrie grossière ou moyenne permet d'utiliser des montages simples et de travailler à pression atmosphérique. Pour des phases de fine ou très fine granulométrie il faut opérer sous pression (HPLC)

a) Chromatographie liquide à pression atmosphérique



La phase stationnaire est mise en suspension dans l'éluant. Le mélange est déposé dans une colonne de verre suivant le schéma suivant.

L'éluant s'écoule à la pression atmosphérique. Le débit peut être réglé à l'aide d'un simple robinet.

b) Chromatographie liquide sous pression - HPLC

L'appareillage de l'HPLC doit résister aux fortes pressions (jusqu'à 400 bars. Le débit doit être constant (pompes performantes) et les quantités d'échantillons injectés sont faibles, ce qui nécessite de disposer de détecteurs sensibles.

On peut schématiser un appareil d'HPLC de la façon suivante : (voir schéma page suivante)

2) Chromatographie en phase gazeuse

Les éléments essentiels d'un chromatographe sont :

- Source de gaz vecteur et son système de régulation (le gaz vecteur sera inerte et pur : N_2 , He, Ar ...).
- Injecteur : permettra la vaporisation de l'échantillon.
- Colonne : contient la phase stationnaire qui constitue le système séparatif.
- Détecteur

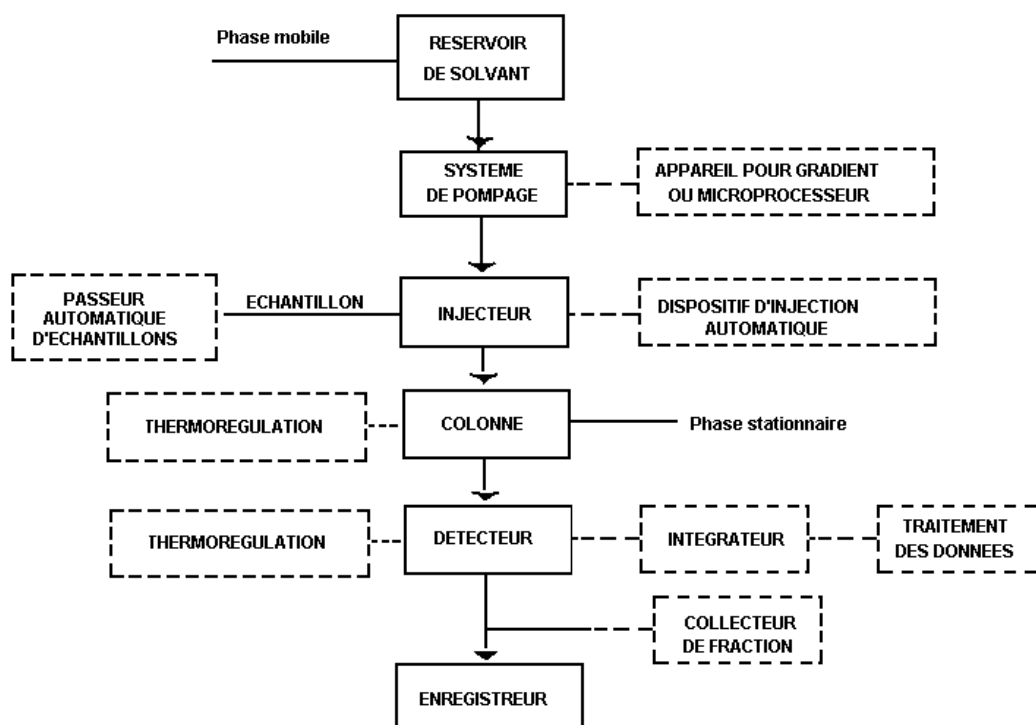


Schéma de principe d'un chromatographe en phase liquide

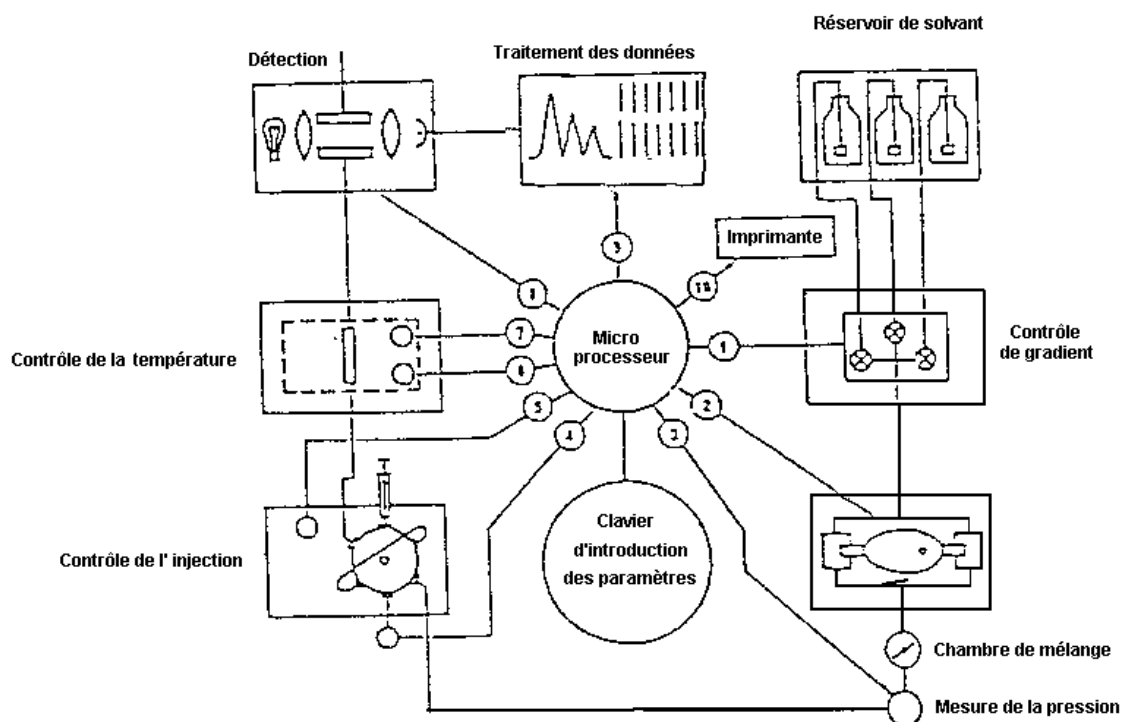


Schéma de principe d'un chromatographe en phase liquide piloté par un microprocesseur (d'après un document Spectra Physics)

VOLUMETRIE

L'analyse quantitative a pour but de déterminer les concentrations de chacun des constituants d'un mélange (dosage). On peut la diviser en deux parties :

- la gravimétrie qui utilise des déterminations de masses de composés définis ;
- la volumétrie qui utilise des méthodes de dosage par réaction entre un volume mesuré d'une solution, de concentration connue, d'un réactif convenable.

La fin de la réaction peut être détectée de différentes manières :

- changement de coloration d'un réactif ou d'un indicateur coloré choisi pour la réaction considérée ;
- méthodes physiques diverses : potentiométrie, pHmétrie, coulométrie, ampérométrie, spectroscopie, etc...

A) Différents types de réactions

Les réactions chimiques utilisées en analyse quantitative doivent satisfaire à certaines conditions :

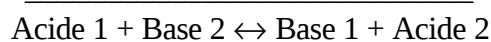
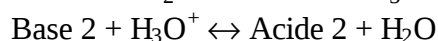
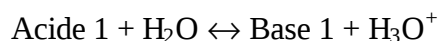
- réaction simple univoque, parfaitement déterminée par une équation chimique ;
- réaction quantitative ;
- réaction instantanée ou de vitesse très grande (dans certains cas l'addition d'un catalyseur sera nécessaire).

Les réactions rencontrées en analyse quantitative peuvent être divisées en quatre catégories :

1) Acidimétrie : Réactions de neutralisation entre acides et bases.

Acide : Substance qui, en solution dans l'eau, est capable de libérer des ions H_3O^+ .

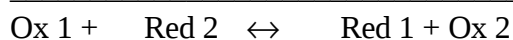
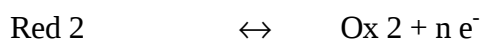
Base : Substance qui, en solution dans l'eau, est capable d'accepter des ions H_3O^+ .



2) Oxydoréduction : réactions d'échange d'électrons.

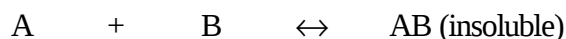
Oxydant : Substance capable de capter des électrons

Réducteur : Substance capable de céder des électrons.



3) Réactions de précipitation

Ces réactions font intervenir l'élimination d'un composé insoluble dans les conditions de la réaction.



4) Réactions complexométriques

On utilise également des réactions faisant intervenir la formation de complexes :



B) Différents moyens d'exprimer la concentration d'une solution

1) Titre pondéral, concentration pondérale, concentration molale ou molalité

Masse de soluté par litre de solution : en g/l ou mg/cm³

2) Titre molaire, concentration molaire ou molarité

Nombre de moles par litre de solution : en mol/l ou M

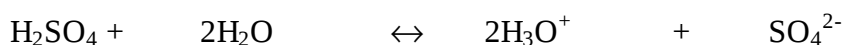
3) Normalité

Nombre de moles équivalent de l'élément, ion actif, qui intervient dans la réaction envisagée, par litre de solution : en N

- Réaction acide base : Réaction d'échange de protons.

La mole d'équivalent est la mole de proton. Une solution normale d'acide est une solution capable de libérer une mole d'ion H_3O^+ par litre. Une solution normale de base est une solution capable d'accepter une mole d'ions H_3O^+ par litre.

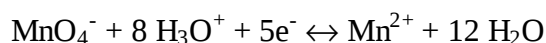
Ex : une solution contenant 1 mole de H_2SO_4 par litre est 2N.



- Réactions d'oxydoréduction : Réaction d'échange d' e^- .

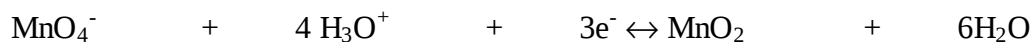
La mole d'équivalent est la mole d'électron. Une solution normale d'oxydant (ou de réducteur) est capable de fixer (ou de donner) une mole d'électron par litre de solution.

Ex : Une solution contenant 1 mole de permanganate par litre sera 5N lorsque la réaction a lieu en milieu acide.



Remarque importante : Une même solution peut avoir des normalités différentes selon la réaction mise en jeu.

Ex : En milieu acide faible, le permanganate est réduit en MnO_2 , une solution molaire sera donc 3N.



4) Solution étalon

Les solutions de référence peuvent s'obtenir de trois façons différentes :

- pesée exacte et dissolution dans une fiole jaugée ;
- préparation d'une solution approximative et étalonnage ultérieur à l'aide d'une substance de référence ;
- utilisation de solutions commerciales étalons.

La première méthode exige que la substance pesée soit très pure, la seconde méthode est la plus utilisée mais la substance de référence doit être choisie avec soin :

- Elle doit réagir quantitativement avec la solution à étalonner selon une réaction invariable ;
- Sa composition doit être définie et son degré de pureté connu et si possible supérieur ou égal à 99,9% ;
- Elle doit être stable au contact de l'air, non hygroscopique, ou supporter le séchage à l'étuve à 105°C sans décomposition ;
- Sa masse molaire doit être importante afin de rendre négligeable l'erreur sur la pesée.