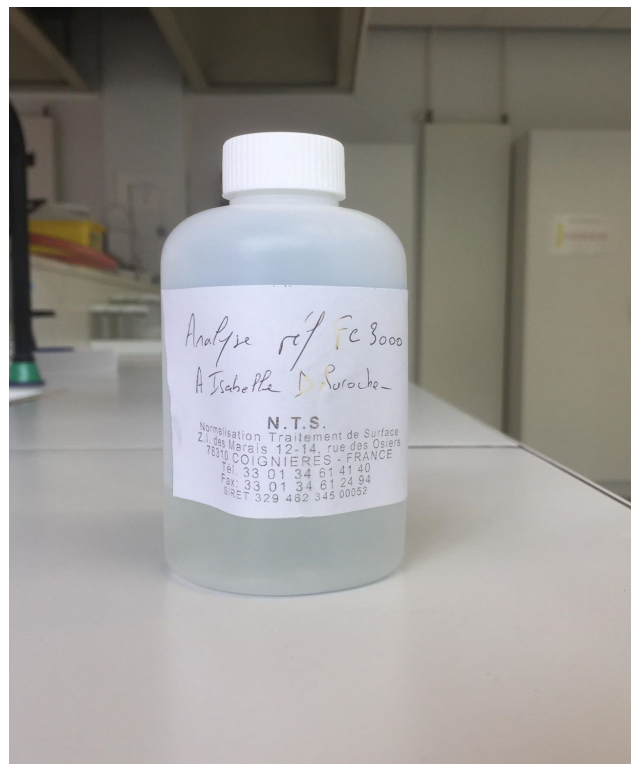


Projet de Physique P6

STPI/P6/2018 – 32

**Analyses pour déterminer la composition
d'un produit commercial : dosages et analyse
spectroscopique**



Étudiants :

Jessica BILLORE Marine CHOLET

Antoine CREUSAT Amélie JAMELIN

Clara MICHEL Marielizabeth ZAVALA-TOVAR

Enseignant-responsable du projet :

Isabelle DELAROCHE

Date de remise du rapport : **18/06/2018**

Référence du projet : **STPI/P6/2018 – 32**

Intitulé du projet : **Analyses pour déterminer la composition d'un produit commercial : dosages et analyse spectroscopique**

Type de projet : **Expérimental**

Objectifs du projet :

Déterminer la composition d'un échantillon industriel fourni par la société NTS (Normalisation, Traitement de Surface) et écrire un rapport d'analyse pour l'entreprise.

Choisir et mettre en œuvre des méthodes analytiques d'identification et de dosage.

Mots-clefs du projet : **Analyse, Concentration, Dosage, Recherche**

Si existant, n° cahier de laboratoire associé : **Cahier de laboratoire n°1**

TABLE DES MATIÈRES

1. Introduction.....	7
2. Méthodologie / Organisation du travail.....	8
3. Travail réalisé et résultats.....	9
3.1. Dosage des ions oxalates par manganimétrie.....	9
3.1.1. Principe de la manganimétrie.....	9
3.1.2. Dosage de l'acide oxalique.....	9
3.1.3. Acidification et dilution préalables du produit.....	10
3.1.4. Protocole de la manipulation et schéma du montage.....	10
3.1.5. Protocole pour vérifier le titre de permanganate.....	11
3.1.6. Résultats et analyse.....	11
3.2. Chromatographie ionique.....	12
3.2.1. Principe de la chromatographie ionique.....	12
3.2.2. Préparation des étalons pour la chromatographie ionique.....	13
3.2.3. Résultats des analyses.....	14
3.3. Dosage acide-base.....	17
3.3.1. Manipulations.....	17
3.3.2. Résultats expérimentaux.....	18
3.3.3. Exploitation des résultats.....	20
3.3.4. Incertitudes.....	20
3.3.5. Simulation Dozzaqueux.....	21
3.4. Dosage ammoniacque.....	23
3.4.1. Méthode.....	23

3.4.2. Manipulations.....	24
3.4.3. Résultats expérimentaux.....	24
3.4.4. Exploitations des résultats.....	25
3.4.5. Corrélation entre les résultats obtenus intra et inter groupe.....	26
4. Conclusions et perspectives.....	28
5. Bibliographie.....	29
6. Annexes.....	30
6.1. Tableau récapitulatif des molécules susceptibles d'être présents dans l'échantillon de FC3000.....	30
6.2. Annexe 2 : Préparation de l'éluant et détection.....	32
6.3. Annexe 3 : Chromatogrammes.....	34
.....	37
6.4. Annexe 4 : Graphiques dosage Acide-Base.....	38
6.5. Annexe 5 : Détails calculs teneurs massiques.....	39
6.6. Annexe 6 : Détails calculs teneurs molaires.....	40
6.7. Annexe 7 : Détails calculs incertitudes.....	41
6.8. Annexe 8 : Machine KEJLFLEX K360.....	43
6.9. Annexe 9 : Détails calculs teneur massique ammoniacque.....	44
6.10. Annexe 10 : Détails calculs teneurs molaire ammoniacque.....	46

REMERCIEMENTS

Nous remercions notre tutrice de projet, Madame DELAROCHE, de nous avoir encadré, expliqué le but du projet, indiqué les pistes de recherches à suivre, aidé dans nos recherches et dans la rédaction du rapport.

Nos remerciements vont également à Madame MORANDI qui nous a encadré durant l'une des séances de manipulation ainsi que le personnel technique et en particulier Fabien BOUST.

1. INTRODUCTION

L'Institut National des Sciences Appliquées (INSA) de Rouen a pour objectif de fournir tout les outils nécessaires à ses étudiants pour devenir des ingénieurs compétents dans leurs domaines d'activité. C'est pour cette raison que, dans le cadre de leur formation, les étudiants de l'INSA sont amenés à travailler sur des projets de groupe. En effet l'aptitude à travailler en groupe est une compétence importante requise pour le métier d'ingénieur.

Nous avons donc eu l'occasion au cours de notre dernier semestre de STPI de travailler sur un projet de chimie par groupe de six élèves, autour du sujet : « *Analyses pour déterminer la composition d'un produit commercial : dosages et analyse spectroscopique* ».

Ce projet est réalisé en collaboration avec une entreprise nous ayant fourni un produit détergeant le « FC3000 », utilisé pour nettoyer les encres à eau, avec sa fiche de sécurité (fds) présentant le pourcentage approximatif de certains de ses composants. L'objectif est de déterminer la nature d'un maximum d'espèces présentes dans cette formulation et la quantité de matière de chacune de ces espèces en utilisant les méthodes d'analyses adaptées.

Pour mener à bien ce projet, nous avons dû écrire et mettre en œuvre plusieurs protocoles. Avant de nous lancer dans la partie expérimentale nous avons d'abord réalisé un tableau récapitulatif des propriétés physico-chimiques des principales molécules qui nous étaient connues (le 2-aminoéthanol, l'EDTA, les ions oxalates, les ions hydroxydes, entre autres). Ce tableau nous a servi de point de repère pour écrire des protocoles en toute sécurité (voir Annexe 1).

Le rapport s'organise en trois axes principaux. Dans un premier temps, nous expliquerons l'organisation et la méthodologie que nous avons adoptée afin de mener à bien ce projet. Dans un second temps, nous évoquerons les différentes expériences menées et leurs résultats ainsi que toutes la partie théorique de notre projet. Et enfin, dans un dernier temps, nous concluons sur le travail réalisé et sur les connaissances que ce projet nous a apporté.

2. MÉTHODOLOGIE / ORGANISATION DU TRAVAIL

Pour mener à bien ce projet, nous avons séparé sa réalisation en quatre parties distinctes: la bibliographie, les manipulations et compte rendus d'expériences, la rédaction des rapports et la présentation orale.

Tout d'abord, un travail bibliographique a été réalisé. Un travail préliminaire de recherche était essentiel afin de déterminer la composition exacte du produit « FC3000 ». Il était indispensable de connaître les propriétés toxicologiques des espèces figurantes sur la fiche fournie par l'entreprise pour manipuler le produit étudié en toute sécurité et prendre les précautions nécessaires lors des manipulations. Ce travail de recherche a été divisé entre les membres des deux groupes étudiant la composition de ce produit. Chaque groupe de deux élèves s'est vu attribuer une espèce présente dans le « FC3000 » et a récolté toutes les informations importantes pour l'étude du produit ce qui nous a permis de dresser un tableau récapitulatif des propriétés physiques, chimiques et toxicologiques des différentes espèces (voir Annexe 1). Ce travail a été un moyen de mettre en évidence les méthodes d'étude à utiliser afin de doser nos espèces.

Ensuite, dans le but d'augmenter notre efficacité, nous avons séparé ses différentes méthodes par groupes de trois élèves. Chaque sous-groupe s'occupe chacun d'une expérience permettant de doser une ou plusieurs espèces. C'est donc par groupes de trois que s'est organisé le travail de réflexion sur la manipulation, de l'écriture du protocole ou encore de l'étude de résultats expérimentaux. Les séances de projet ont été utilisées comme un moment de mise en commun entre les deux sous-groupes afin de tenir informé du travail fait mais aussi du travail restant. A la fin de chaque séance, un compte-rendu de réunion a été rédigé par la chef de projet, permettant ainsi à chaque membre du groupe de savoir ce qui a été fait et de ce qui reste à faire.

Au mois de mai, nous avons commencé à rédiger le rapport, tout d'abord, par groupes de trois, et ensuite nous avons mis en commun.

Et enfin, nous avons consacré les dernières semaines à la préparation de notre soutenance orale et à la rédaction du rapport industriel.

3. TRAVAIL RÉALISÉ ET RÉSULTATS

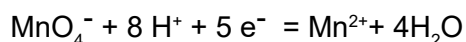
3.1. Dosage des ions oxalates par manganimétrie

3.1.1. Principe de la manganimétrie

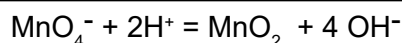
La manganimétrie consiste en un dosage d'oxydo-réduction utilisant l'ion permanganate MnO_4^- . Le couple redox mis en jeu est $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$ (oxydant/réducteur). La forme oxydante (MnO_4^-) est violette et ce sont ses propriétés oxydantes qui sont à l'origine de la manganimétrie. La forme réductrice (Mn^{2+}) est incolore. Ainsi, l'équivalence se repère par un changement de couleur sans indicateur coloré.

Potentiel standard du couple : $E^\circ = 1,50 \text{ V}$

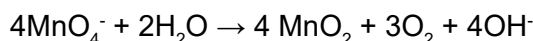
En milieu acide, la demi-réaction du couple s'écrit :



Les protons (H^+) sont mis en excès. Notre recherche bibliographique nous a indiqué des points de vigilance, en effet afin d'éviter que la réaction ait lieu en milieu neutre, nous l'acidifions avec de l'acide sulfurique car il s'agit d'un acide fort et donc il fournit beaucoup d'ions H^+ . En milieu neutre la réaction est la suivante :



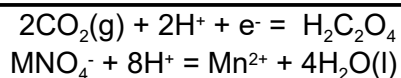
Le permanganate se dégrade sous l'action de la lumière suivant la réaction suivante :



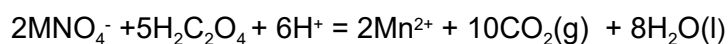
L'espèce MnO_2 donne une couleur brune à la solution, c'est pourquoi les solutions permanganates doivent être étalonnées. Nous utilisons alors généralement une solution fraîchement préparée de sel de Mohr ($\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) qui est une solution stable de Fe^{2+} .

3.1.2. Dosage de l'acide oxalique

L'acide oxalique de formule $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (les ions oxalates) est dosée par les ions permanganates. Les deux demie-équations correspondantes sont les suivantes :



L'équation de la réaction en milieu acide est donc :



3.1.3. Acidification et dilution préalables du produit

Le produit ayant un pH égal à 14, nous devons impérativement acidifier le produit car comme expliqué auparavant, la réaction doit avoir lieu en milieu acide. Ainsi, nous allons utiliser une solution d'acide sulfurique de concentration d'environ $C(\text{H}_2\text{SO}_4)=3,00 \text{ mol.L}^{-1}$ (dilué au 1/5, solution prête en laboratoire). Comme le produit étudié est très basique, nous nous assurons que le pH est bien défini, après acidification, comme $\text{pH} < \text{pKa}-1$ de l'acide oxalique, nous utilisons un pH-mètre (nous n'avons pas de papier pH à disposition).

De plus, nous cherchons à savoir si nous avons besoin d'une dilution préalable. Pour cela, nous prenons d'abord une quantité de 50mg d'acide oxalique et on la dose par le permanganate. Si nous trouvons un volume équivalent cohérent (aux alentours de 20mL) nous n'avons pas besoin de dilution préalable. Cependant, si le volume équivalent est aberrant, nous devons procéder à une dilution préalable.

Dans un premier temps, nous devons donc déterminer le volume prévisionnel :

$$N_2 = 3,97 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \qquad M = 126,074 \text{ g.mol}^{-1} \qquad C = 2,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\frac{n_{eq}}{2} = \frac{n_2}{5} \Leftrightarrow \frac{C \times V_{eq}}{2} = \frac{n_2}{5} \Leftrightarrow V_{eq} = \frac{2 \times n_{eq}}{5} \times C$$

Application numérique : $V_{eq} = \frac{2 \times 3,97 \cdot 10^{-2}}{5 \times 2,00 \cdot 10^{-2}} = 7,9 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 7,9 \text{ mL}$

3.1.4. Protocole de la manipulation et schéma du montage

On prélève, à l'aide d'une balance de précision 10 grammes de l'échantillon (FC3000) de concentration inconnue à titrer que l'on introduit dans un bécher après ajout d'acide sulfurique concentré. On remplit la burette d'une solution aqueuse de permanganate de potassium (K^+ , MnO_4^-) de concentration $C(\text{MnO}_4^-)=2,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. L'équivalence est repérée par la coloration de la solution en violet par l'ion permanganate MnO_4^- .

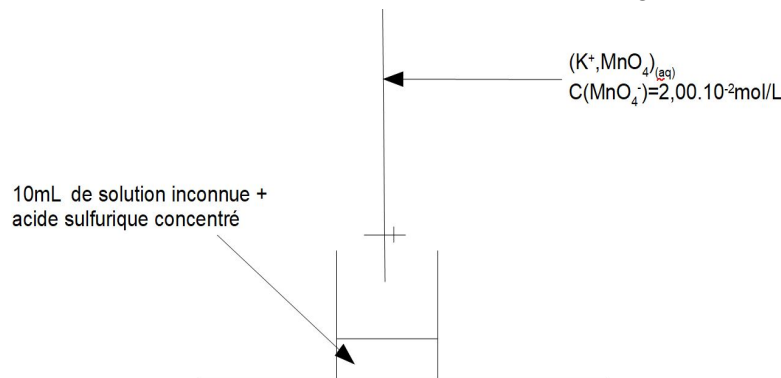


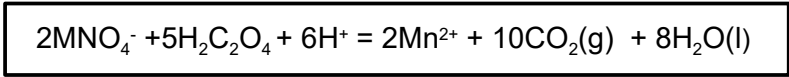
Figure 1 : Schéma du dosage de manganimétrie

Lors de l'ajout de la solution de permanganate de potassium, la solution devient peu à peu brune. A partir d'un volume de permanganate de potassium versé $V=10\text{mL}$, on observe l'apparition d'une coloration violette. Lorsque la totalité de l'acide oxalique a réagi avec le permanganate, nous sommes à l'état d'équivalence et l'ajout d'une nouvelle goutte de permanganate de potassium colore la solution en violet.

3.1.5. Protocole pour vérifier le titre de permanganate

Afin de s'assurer que le permanganate a bien la concentration indiquée sur le flacon, nous le dosons par un titrage à l'acide oxalique. En effet, étant donné que le flacon de permanganate est ouvert depuis un certain temps, il est fortement probable qu'il soit détérioré et que sa concentration s'en retrouve erronée.

Remarque : l'acide oxalique utilisé est déshydraté, ainsi sa formule est $(\text{COOH})_2, 2\text{H}_2\text{O}$.



$$m_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 0,0611\text{g}$$

$$n_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 4,85 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$V_{\text{eq}} = 10,9 \cdot 10^{-3} \text{ L}$$

$$M_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 2 \cdot 12,01 + 4 \cdot 15,99 + 2 \cdot 1,01 + 4 \cdot 1,01 + 15,99 = 126,074 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$n_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = \frac{m}{M} = \frac{0,0611}{126,074} = 3,97 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$\frac{n_{\text{MNO}_4}}{2} = \frac{n_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}}{5} \Leftrightarrow \frac{C_{\text{MNO}_4} \times V_{\text{eq}}}{2} = \frac{n_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}}{5} \Leftrightarrow C_{\text{MNO}_4} = \frac{2 \times n_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}}{5 \times V_{\text{eq}}}$$

Application numérique :

$$C_{\text{MNO}_4} = 2 \times \frac{4,85 \cdot 10^{-4}}{5 \times 10,9 \cdot 10^{-3}} = 0,01779 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 1,779 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Donc, nous avons bien une concentration différente de $\mathbf{C(\text{MnO}_4^-) = 2,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$, cependant elle reste très proche, donc la solution s'est bien un peu dégradée depuis sa fabrication.

3.1.6. Résultats et analyse

Nous n'avons pas obtenu de résultats concluants puisque aucun changement de couleur n'a été observé alors que plusieurs burettes ont déjà été versées dans le bécher, ainsi les ions permanganates ont réagi avec autre chose que les ions oxalates. La réaction observée ne doit donc pas être celle attendue avec l'acide oxalique. La couleur brune peut être liée à MnO_2 .

Par la suite nous découvrirons, en analysant le produit par chromatographie ionique, qu'en effet, il n'y a pas d'ions oxalates dans l'échantillon à analyser.

3.2. Chromatographie ionique

Objectif de la manipulation : Le but de la manipulation est de mettre en œuvre une méthode dans le but d'analyser de manière quantitative et qualitative des ions oxalates et EDTA présents dans l'échantillon de « FC3000 ».

3.2.1. Principe de la chromatographie ionique

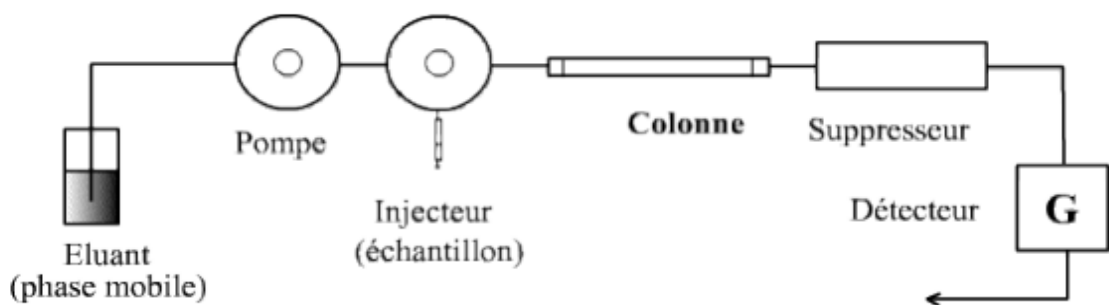


Figure 2 : Schéma des parties composant un chromatographe ionique

La chromatographie sous forme ionique est une méthode de chromatographie liquide basée sur l'échange entre les ions et la résine de la colonne. Nous avons utilisé la configuration ANION, en effet lorsque nous utilisons la chromatographie ionique, nous pouvons soit séparer des cations soit des anions. Ici, nous voulons séparer des anions donc nous devons choisir cette configuration. Le choix de l'éluant est donc adapté en conséquence ainsi que la phase stationnaire résine changeuse d'anions et le suppresseur anions.

Colonne : DIONEX IonPac AS23

Capacité : 320 μ eq

Dimensions : 4 x 250 mm

Éluant : Na₂CO₃/ NaHCO₃

Colonne de garde : AG23

Suppresseur : ANION ASRS-ULTRA (position 1)

Débit en sortie de colonne : 1 mL/min

Conductivité : 12-13 μ S

Pour la préparation de l'éluant et la détection, voir Annexe 2.

3.2.2. Préparation des étalons pour la chromatographie ionique

Dilution de l'oxalate : $M(C_2O_4^{2-}) = 88 \text{ g.mol}^{-1}$

Nous sommes parties d'une concentration de solution mère d'oxalate égale à $5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, soit $4,4 \text{ g.L}^{-1}$. Par la suite nous avons versé 10 mL d'oxalate à $5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ dans une fiole de 100 mL, qu'on a complété avec de l'eau jusqu'au trait de jauge. On obtient alors une solution fille de concentration égale à $5.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ soit égale 45 mg.L^{-1} .

Dilution de l'EDTA : $M(C_{10}H_{16}N_2O_8) = 292,24 \text{ g.mol}^{-1}$

Nous sommes parties d'une concentration de solution mère d'EDTA égale à $5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, soit $14,612 \text{ g.L}^{-1}$. Étant donné que nous avons besoin un facteur de dilution de 250, nous avons décidé d'effectuer deux dilutions successives.

Pour la première dilution, nous avons dilué 25 fois la solution mère. Pour cela, nous avons versé 2 mL d'EDTA à $5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ dans une fiole de 50 mL, qu'on a complété avec de l'eau jusqu'au trait de jauge. On obtient alors une solution fille de concentration égale à $2.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ soit égale à 580 mg.L^{-1} .

Pour la deuxième dilution, nous avons dilué la solution fille précédente par un facteur 10. Nous avons ainsi versé 10 mL dans une fiole de 100 mL pour obtenir une concentration de $2.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ soit égale à 58 mg.L^{-1}

Solutions étalons :

Nous avons préparé quatre étalons dans des fioles de 25 mL, pour la chromatographie ionique, dont voici la composition :

	Étalon 1	Étalon 2	Étalon 3	Étalon 4 : oxalate	Étalon 4 : EDTA
C_{EDTA}	11,5 mg.L ⁻¹ $4.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$	23 mg.L ⁻¹ $7,9.10^{-5} \text{ mol/L}$	46 mg.L ⁻¹ $1,6.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$		58 mg.L ⁻¹ $2.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$
$C_{oxalate}$	9 mg.L ⁻¹ $1.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$	18 mg.L ⁻¹ $2.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$	360 mg.L ⁻¹ $4.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	45 mg.L ⁻¹ $5.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$	
Solution EDTA	5 mL	10 mL	20 mL		
Solution Oxalate	5 mL	10 mL	2,5 mL *		

Figure 3 : Tableau récapitulatif des concentrations en EDTA et oxalate des différents étalons ainsi que les volumes des deux solutions d'EDTA et d'oxalate

* Nous avons utilisé ici la solution mère de concentration $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ (pour toutes les autres étalons, nous avons utilisé la solution fille). Les étalons 4 sont les étalons de référence.

3.2.3. Résultats des analyses

Après analyse, nous obtenons, huit chromatogrammes différents (voir Annexe 3) que nous allons commenter et analyser en détails :

- **Analyse des chromatogrammes de référence**

Les chromatogrammes de l'oxalate de concentration $5,08 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ et de l'EDTA de concentration $2,10 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ permettent de déterminer les temps de rétention de chaque ion.

L'analyse chromatographique ionique de l'oxalate de concentration $5,08 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ révèle un pic caractéristique au bout de 26,02 min. En ce qui concerne l'EDTA, un pic apparaît au bout de 18,61 min. Ce pic est un pic large. Il se pourrait, comme l'EDTA est un ligand organique, qu'il interagisse par des interactions hydrophobes avec le support polymère de la phase stationnaire en plus des interactions ioniques avec les cations greffés sur celle-ci.

- **Analyse des chromatogrammes des étalons**

Trois étalons, contenant chacun une concentration particulière d'oxalate et d'EDTA, ont également été analysés. Nous avons préféré mettre le temps de rétention sous forme d'intervalle car les pics sont très larges.

Étalons	EDTA			Oxalate		
	Temps de rétention (en min)	Aire	Concentration (en mg/L)	Temps de rétention (en min)	Aire	Concentration (en mg/L)
Étalon 1	15-21	925,23	11,5	26,18	1808,62	9
Étalon 2	16-23	2519,31	23	26,04	5510,43	18
Étalon 3	12,5-20,5	3793,49	46	26,27	13599,22	360

Figure 4 : Tableau récapitulatif le temps de rétention des étalons

Observations : Si le temps de rétention de l'EDTA varie c'est parce que le pic est large et le maximum détecté par le logiciel fluctue, par contre il s'agit bien du même ion car la forme est conservée. En effet, normalement un temps de rétention est caractéristique d'une espèce chimique lorsque les conditions d'analyse sont fixées, il est donc anormal d'observer une telle variation de temps de rétention sur la figure 4.

Remarque : Le pic correspondant à l'EDTA est assez large, ceci peut être dû à un accrochage de l'EDTA sur la résine de la colonne du chromatographe.

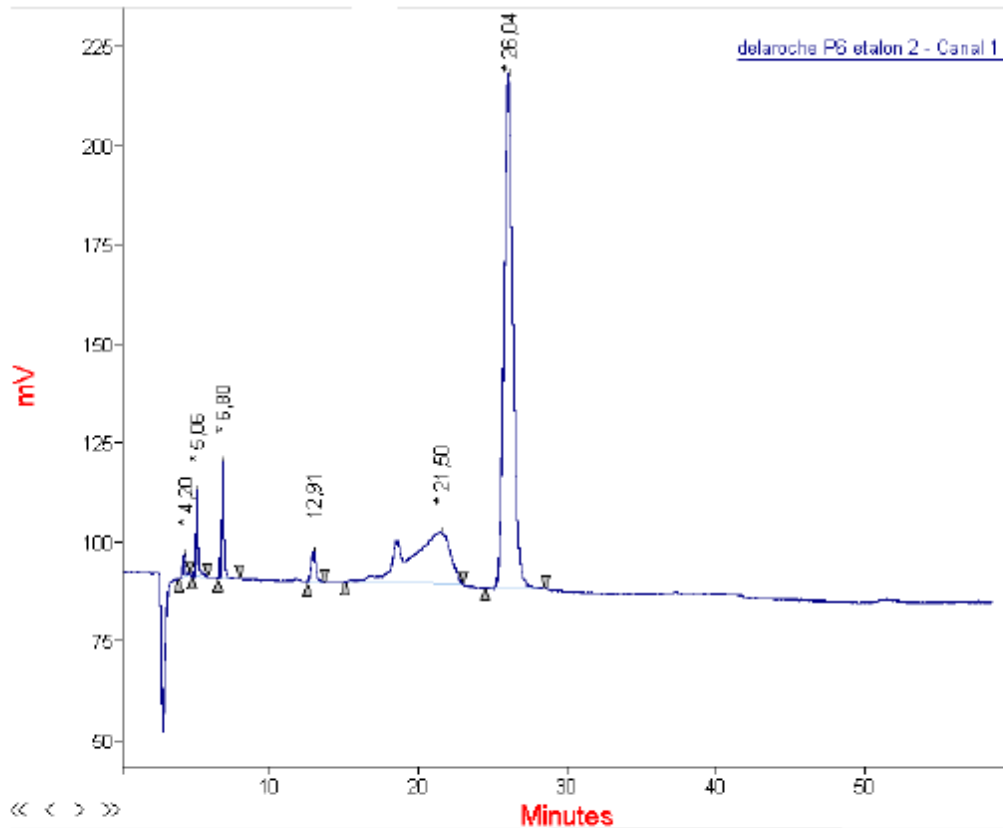


Figure 5 : Chromatogramme du 2^{ème} étalon

- **Analyse des chromatogrammes du FC3000**

Trois analyses différentes ont été réalisées sur le FC3000. Tout d'abord, pour la première analyse (dilué 25x), nous observons un pic au bout de 29,48 min. Nous pouvons supposer qu'il correspond à l'oxalate mais si le temps reste éloigné des 26,02 min de référence. Il n'y a pas de pic caractéristique de l'EDTA. Ces résultats, peu exploitables, peuvent s'expliquer par le fait que l'échantillon est très basique, son pH est proche de 14. Il faut donc refaire une analyse en ramenant le pH de la solution à un pH neutre.

Ainsi, pour la deuxième analyse (dilué 25x neutralisé), l'échantillon a été neutralisé avec de l'acide nitrique afin d'obtenir un pH égale à 7. On remarque les mêmes résultats qu'à la première analyse concernant l'oxalate. Un pic à 12,29 min est observable, à première vue, nous pouvions supposer qu'il correspond à l'EDTA. Cependant, ce pic correspond aux nitrates présents dans l'acide nitrique utilisé pour neutraliser la solution. De plus, en début d'analyse, des petits pics sont observables en raison de l'impureté de l'eau (eau milliQ). Ce chromatogramme n'est donc pas optimal pour quantifier l'oxalate et l'EDTA.

Une troisième analyse (dilué 100x neutralisé) a donc été faite. Cette fois, de l'acide chlorhydrique a utilisé pour neutraliser la solution, permettant ainsi d'obtenir de meilleurs résultats. En effet, les ions chlorures sortent à 18,78 min, ce qui est très proche de la valeur de référence. De plus, nous pouvons remarqué l'absence de pic correspondant à l'oxalate. Nous en déduisons donc que l'oxalate est soit absent, soit en quantité insuffisante pour être détecté et quantifié.

- **Analyse des aires des étalons**

A partir des résultats obtenus pour les trois étalons, nous avons fait une régression linéaire afin de déterminer la concentration d'EDTA et d'oxalate dans l'échantillon de « FC3000 ». Nous avons obtenu la courbe suivante :

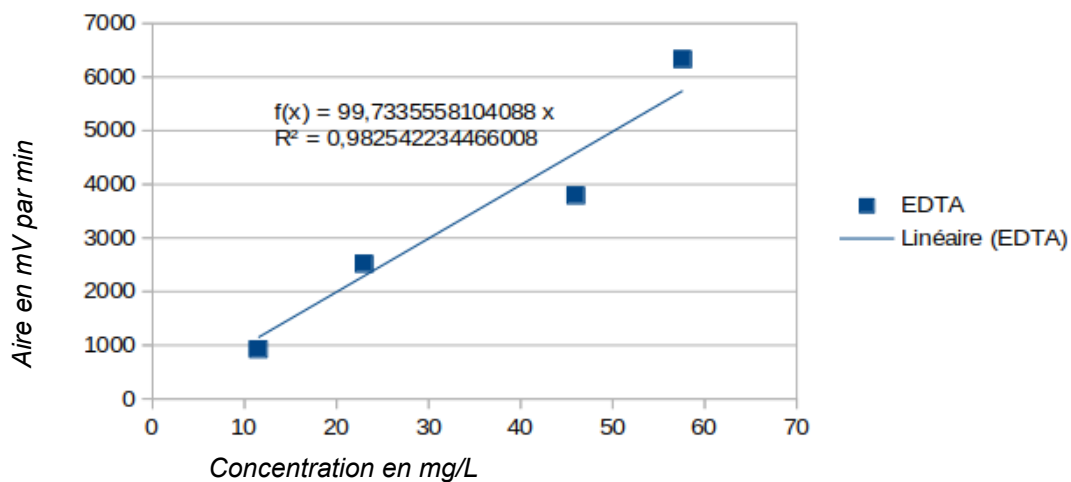


Figure 6 : Courbe d'étalonnage de l'EDTA (dosage par chromatographie ionique)

Exploitation de la régression linéaire :

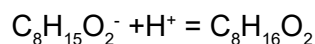
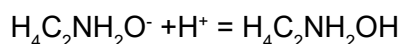
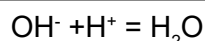
Pour déterminer la concentration d'EDTA, nous nous servons des valeurs d'aires que nous avons obtenu lors de nos expériences. En effet, nous possédons la valeur de l'aire correspondant au pic qui apparaît lors de la min 18,8 (on utilise ici le chromatogramme correspondant à l'analyse du « FC3000 » dans 20 dilué 100x neutralisé). Cette valeur est égale à 1977,67. Nous allons ainsi exploiter l'équation de la droite obtenue, c'est à dire $f(x) = 99,7335558104088x$.

Nous obtenons $x = 19,83$ soit une concentration égale à 20 mg.L⁻¹, ce qui est totalement cohérent si l'on regarde le graphique. Nous n'avons pas eu le temps de calculer les incertitudes. De plus, au vue du nombre d'étalons utiles, le dosage est imprécis, malgré tout il donne un ordre de grandeur et permet de s'assurer de la présence de l'EDTA.

Étant donné que l'oxalate ne se trouve pas dans le produit « FC3000 » ou se trouve en quantité trop insuffisante pour être détecté ou quantifié, nous ne cherchons pas sa concentration.

3.3. Dosage acide-base

Il a été mis en évidence que le 2-aminoéthanol, le 2-éthylhexanoate et l'hydroxyde de potassium, espèces présentes dans le « FC3000 », étaient quantifiables grâce à un dosage acide-base. En effet afin de quantifier ces trois molécules au cours du même dosage, il était nécessaire de vérifier la successivité des réactions suivantes :



La connaissance des pKa nous a permis de déterminer l'ordre dans lequel nos espèces seront dosées: le premier volume équivalent correspondra à l'hydroxyde de potassium, le deuxième au 2-aminoéthanol et enfin le dernier au 2-éthylhexanoate.

Grâce à ces pka, celui de l'hydroxyde de potassium étant égal à 14, celui du 2-aminoéthanol à 9,5 et enfin celui du 2-éthylhexanoate à 4,819, il est possible de calculer les constantes de réaction :

$$K_{\text{réaction}1} = \frac{1}{K_{a_1}} = \frac{1}{10^{-14}} = 10^{14}$$

$$K_{\text{réaction}2} = \frac{1}{K_{a_2}} = \frac{1}{10^{-9,5}} = 3,16 \times 10^9$$

$$K_{\text{réaction}3} = \frac{1}{K_{a_3}} = \frac{1}{10^{-4,819}} = 6,59 \times 10^4$$

Le rapport des constantes d'équilibres des réactions prises deux à deux étant supérieur à 10^4 , nous avons donc pu considérer le dosage successif des trois espèces. Nous avons mis au point un protocole permettant de doser ces trois molécules par de l'acide chlorhydrique.

3.3.1. Manipulations

On choisit de travailler avec une solution de HCl de concentration 0.100 mol/L, afin que les volumes équivalents correspondent à la contenance de la burette. Il était donc

nécessaire de travailler avec une masse de « FC3000 » avoisinant les 0,5g grâce aux indications de la FDS (la teneur massique de l'hydroxyde de potassium serait de 10-15 % et celles du 2-aminoéthanol et du 2-éthylhexanoate inférieures à 2,5 %).

Après avoir étalonné le pH-mètre et le conductimètre, on met dans un bécher la masse pesée à laquelle on ajoute de l'eau distillée. On remplit la burette d'acide chlorhydrique. On réalise dans un premier temps l'expérience dans deux béchers séparés, dans le premier on plonge dans un la sonde du pH-mètre et dans le deuxième celle du conductimètre, on met ensuite l'agitateur en route afin homogénéiser la solution.

La solution titrante est versée petit à petit dans le bécher, et nous relevons les valeurs de conductance et de pH. Cette expérience est réalisée une deuxième fois afin de confirmer les valeurs obtenues, en mettant cette fois ci les deux sondes dans le même bécher. La seconde expérience est réalisée en resserrant les points près de chaque équivalence. Nous traçons ensuite les courbes de pH et de conductance en fonction du volume de HCl versé.

3.3.2. Résultats expérimentaux

Nous avons suivi l'évolution pH-métrique et conductimétrique du dosage afin de déterminer les volumes équivalents. Les courbes de la première expérience, où les suivis conductimétrique et pH-métrique sont présentés séparément, sont disponibles en Annexe 3. Nous pouvons étudier le profil des deux courbes simultanément grâce à la deuxième expérience.

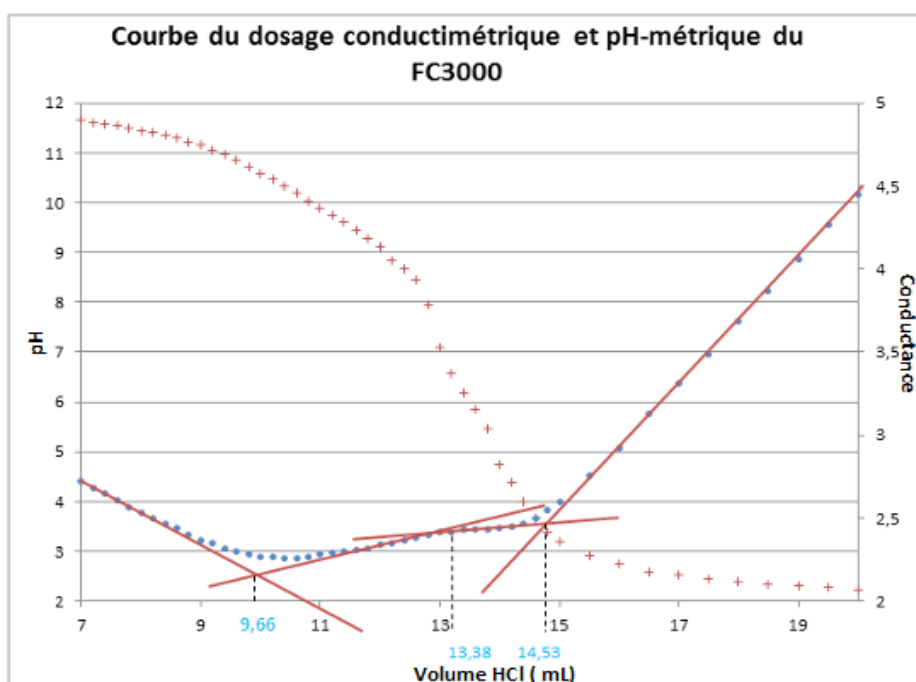


Figure 7 : Deuxième expérience : suivi conductimétrique et pH-métrique du dosage

Nous avons pu dresser un tableau regroupant les valeurs trouvées expérimentalement. Cependant nous avons seulement étudié le suivi conductimétrique. En effet les courbes pH-métriques n'ont pas été utilisées car elles ne permettaient pas de mettre en évidence les trois sauts correspondants aux trois espèces dosées.

Expérience n°	Conductimétrie		pH-métrie	
	1	2	1	2
Masse pesée du produit commercial (g)	0,5058	0,512	0,5861	0,5120
V_{eq1} (mL)	9,62	9,66		
V_{eq2} (mL)	13,21	13,38		
V_{eq3} (mL)	14,36	14,53		

Figure 8 : Valeurs des volumes équivalents trouvés expérimentalement

Afin de moyenner les valeurs des volumes équivalents, il faut d'abord déterminer la valeurs de ces volumes pour des masses équivalentes, on prendra $m_{théorique} = 0,500\text{ g}$

En appliquant la formule suivante : $V_{eq_{m=0.5}} = \frac{m_{théorique} \times V_{eq}}{m_{exp}}$ on obtient de nouveaux volumes équivalents pouvant être comparés car ils correspondent à la même masse initiale :

Expérience n°	Conductimétrie	
	1	2
Masse pesée du produit commercial (g)	0,5058	0,5120
Masse théorique (en g)	0,5	0,5
$V_{eq_{m=0.5}1}$ (en mL)	9,51	9,43
$V_{eq_{m=0.5}2}$ (en mL)	13,05	13,06
$V_{eq_{m=0.5}3}$ (en mL)	14,19	14,19

Figure 9 : Valeurs de volumes équivalents expérimentale pour une masse donnée

A partir des volumes équivalents ci dessus nous pouvons déterminer la valeur moyenne de chacun des volumes équivalents et ainsi déterminer le volume moyen versé à l'équivalence V_e , qui correspond à la différence des deux volumes équivalents successifs soit le volume de solution titrante nécessaire afin de consommer la totalité de l'espèce:

$$V_{eq_{KOH}} = 9.47 \text{ mL}$$

$$V_{e_{KOH}} = 9.47 \text{ mL}$$

$$V_{eq_{amino}} = 13.055 \text{ mL}$$

Soit

$$V_{e_{amino}} = 3.585 \text{ mL}$$

$$V_{eq_{2\text{éthyl}}} = 14.19 \text{ mL}$$

$$V_{e_{2\text{éthyl}}} = 1.135 \text{ mL}$$

3.3.3. Exploitation des résultats

Grâce aux volumes équivalents nous avons pu déterminer la teneur massique de ces

trois espèces grâce à la formule $T_{KOH} = \frac{V_e(L) \times C_{HCl}(mol/L) \times M(g/mol)}{m_{FC3000}(g)} \times 100$ (voir

Annexe 4). Nous pouvons aussi déterminer la teneur molaire en $mol.g^{-1}$ (voir Annexe 5), ce qui est notamment utile dans le cas de l'hydroxyde pour comparer aux teneurs en contre-ions possible : Na^+ et K^+ .

	<u>Hydroxyde de potassium :</u>	<u>2-aminoéthanol</u>	<u>2-éthylhexanoate</u>
Teneur massique	10,63 %	4.379%	3.27%
Teneur molaire	$1,894 \cdot 10^{-3} \text{ mol.g}^{-1}$	$7,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol.g}^{-1}$	$2,27 \cdot 10^{-4} \text{ mol.g}^{-1}$

Figure 10: Teneurs massique et molaires des espèces

3.3.4. Incertitudes

Nous avons utilisé la méthode de propagation des incertitudes en tenant compte des incertitudes sur la verrerie et les appareils (voir Annexe 6) . On trouve ainsi :

	<u>Hydroxyde de potassium :</u>	<u>2-aminoéthanol</u>	<u>2-éthylhexanoate</u>
Teneur massique	$(10,6 \pm 0,4) \%$	$(4.4 \pm 0,4) \%$	$(3.3 \pm 0,9) \%$
Teneur molaire	$1,89 \cdot 10^{-3} \pm 0,07 \cdot 10^{-3} \text{ mol.g}^{-1}$	$7,7 \cdot 10^{-4} \pm 0,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol.g}^{-1}$	$2,3 \cdot 10^{-4} \pm 0,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol.g}^{-1}$

Figure 11 : Incertitudes sur les teneurs massiques des espèces

Pendant il nous est apparu important de vérifier ces résultats en modélisant informatiquement notre expérience. Une modélisation d'autant plus indispensable que le volume équivalent du 2-aminoéthanol reste un peu subjective car la pente de la troisième portion de droite correspondant au dosage du 2-éthylhexanoate est très peu marquée.

3.3.5. *Simulation Dozzaqueux*

Afin de confirmer les résultats de notre expérience nous réalisons une simulation du dosage en utilisant le logiciel Dozzaqueux, un logiciel libre téléchargeable via le lien suivant : <http://jeanmarie.biansan.free.fr/dozzaqueux.html>

Voici les données que nous rentrons dans le logiciel, ce sont celles calculées à partir des volumes équivalents trouvés expérimentalement :

Réactifs dans le bécher (75 mL) :

- On introduit $9.64 \cdot 10^{-4}$ mol d'ions OH^-
- On introduit $1.16 \cdot 10^{-4}$ mol d'ions Hexanoate
- On introduit $3.65 \cdot 10^{-4}$ mol d'ions NH_3

On complétera à 75mL avec de l'eau.

A partir de ces données le logiciel va effectuer le calcul $n(\text{produit})/V(\text{bécher})$ la concentration en contre-ion adéquate.

Les réactifs sont différents de ceux du dosage car certaines molécules telles que l'acide 2-éthylhexanoïque ainsi que l'aminoéthanol ne sont pas dans la base de données du logiciel, cependant les remplaçants ici présents réagissent de la même façon car nous pouvons, dans la simulation, affecter le pKa des espèces ciblées et les espèces « remplaçantes » sont de même types (une molécule pour remplacer l'aminoéthanol et un ion pour remplacer le 2-éthylhexanoate).

Réactifs dans la burette (25 mL) :

- Concentration en ions H^+ : $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$
- Concentration en ions Cl^- : $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$

Puis nous cochons les espèces qui sont susceptibles d'être présentes à l'équilibre dans le bécher , à savoir :

Cl^- ; H_2O ; H^+ ; K^+ ; $\text{NH}_3_{(\text{aq})}$; NH_4^+ ; OH^- ; Acide hexanoïque ; Hexanoate

Nous modifions également les constantes de réactions suggérées par Dozzaqueux :

Equation de réaction	log K
$H_2O = H[+] + OH[-]$	-14
$H[+] + NH_3(aq) = NH_4[+]$	9.25
Acide hexanoïque(aq) = H[+] + Hexanoate[-]	-4.86

Puis nous passons directement au choix des courbes à tracer, en abscisse nous mettons le volume de solution titrante versée et en ordonnée le pH ou la conductance.

Résultats :

Nous pouvons superposer la courbe expérimentale et la théorique avant de vérifier leur cohérence.

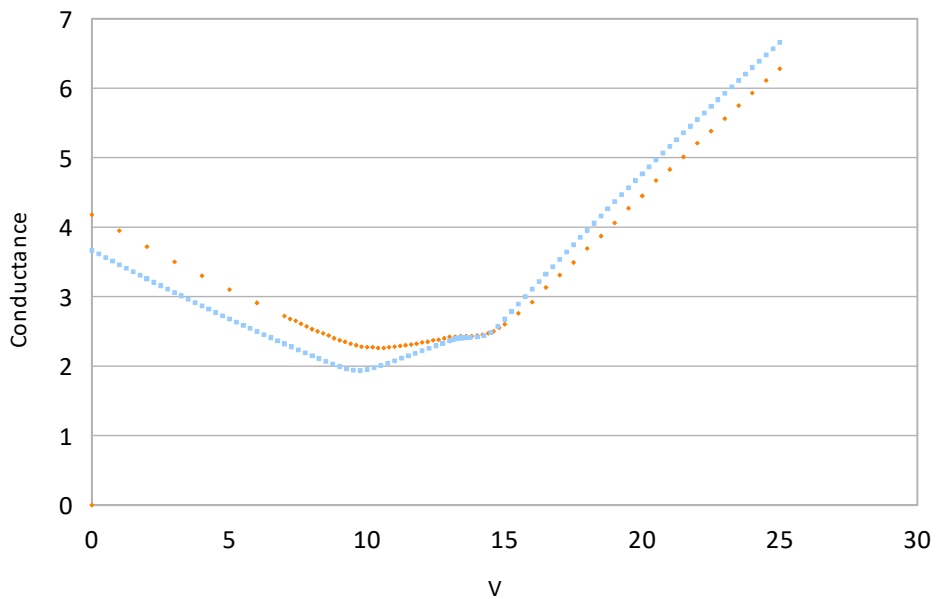


Figure 12 : Superposition des courbes théorique et expérimentale du suivi pH-métrique (En rouge la courbe expérimentale et en bleu la courbe obtenue avec la simulation)

Nous simulons aussi la courbe de l'évolution du pH, même si nous ne l'exploiterons que qualitativement, afin de vérifier que celle ci correspond à la courbe expérimentale.

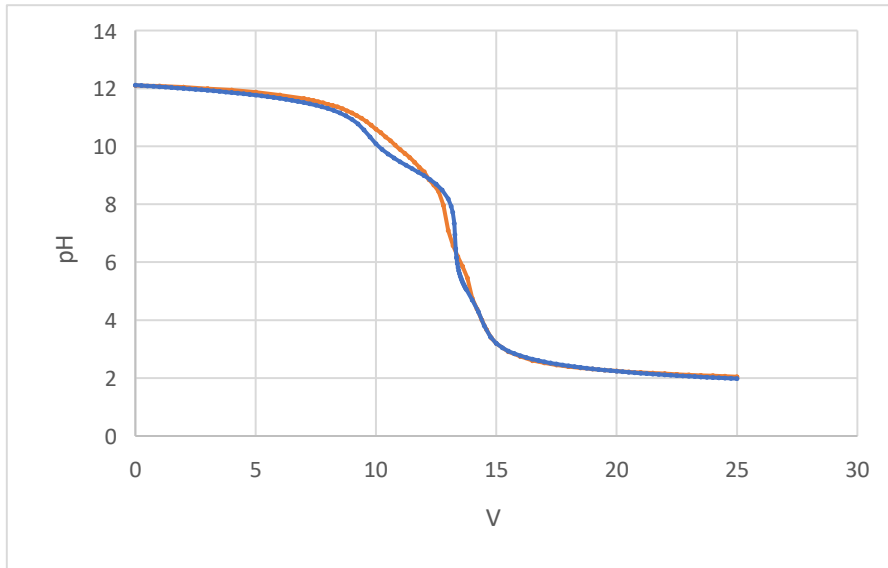


Figure 13 : Résultats : Superposition des courbes théorique et expérimentale du suivi conductimétrique (En rouge la courbe expérimentale et en bleu la courbe obtenue avec la simulation.)

Cette courbe représentant l'évolution de la conductance a une allure identique à la courbe expérimentale, et bien que les valeurs en ordonnée ne soient pas les mêmes (car les conductivités de certains réactifs ont été estimée, il est possible que d'autres ions inactifs soient présents dans la formulation et le volume du bécher est différent de celui utilisé dans l'expérience) les volumes équivalents restent identiques. Cela nous permet d'affirmer que ce sont bien l'aminoéthanol, l'acide 2-éthylhexanoïque ainsi que les ions OH^- et uniquement ces espèces qui ont été dosé lors de l'expérience.

3.4. Dosage ammoniacque

L'industriel nous a indiqué le 27 avril que la présence d'ammoniaque était avérée dans le FC3000. Nous avons donc cherché comment le doser et nous avons trouvé la méthode qui suit.

3.4.1. Méthode

La méthode Kjeldahl permet de doser la quantité d'ammoniaque présent dans une solution à partir de la distillation de ce dernier. Le produit à doser, dans notre cas le « FC3000 » est inséré dans le KEJLFLEX K360 (voir Annexe 7). De la soude est ensuite

ajoutée en excès afin de rendre le pH de la solution basique, pour s'assurer que l'ammoniaque est bien sous sa forme basique NH_3 volatile. On isole ensuite l'ammoniaque par distillation en chauffant la solution à haute température. Les vapeurs sont ensuite condensées grâce au réfrigérant. Le distillat, qui est une solution d'ammoniaque, peut ensuite être quantifié par dosage indirect en le mettant en contact avec de l'acide chlorhydrique en excès. En effet l'ammoniaque réagit avec les ions hydronium qui sont donc consommés en partie, c'est ensuite par dosage colorimétrique que la quantité d'acide restant est dosée, nous permettant finalement de déterminer la concentration d'ammoniaque dans la solution à doser.

3.4.2. Manipulations

Nous travaillons dans notre cas avec une solution de soude et d'acide chlorhydrique de concentration $0,100\text{mol.L}^{-1}$. Nous choisissons de travailler avec un volume de 20mL d'acide chlorhydrique et estimons que l'ammoniaque pourrait être présent à hauteur de 1% dans le « FC3000 ». Afin de trouver un volume équivalent aux alentours de 10mL, nous travaillons avec une masse avoisinant les 1,7g.

Nous suivons la méthode précédemment afin d'isoler l'ammoniaque du FC3000. Nous réalisons ensuite le dosage de la quantité d'acide restant, $n_{\text{excès HCl}}$, par une solution de NaOH de concentration $0,100\text{mol.L}^{-1}$. Il s'agit d'un dosage colorimétrique réalisé grâce à un indicateur coloré, le BBT. L'équivalence est repérée lorsque la solution titrée, initialement jaune, devient bleue de manière définitive.

3.4.3. Résultats expérimentaux

Nous avons réalisé notre première manipulation en insérant dans la machine notre masse de « FC3000 » avec un peu d'eau. Cependant l'aspect très moussant de notre produit a posé problème car la mousse est montée le long des parois et s'est introduit dans le réfrigérant.

Notre solution à titrer contenant de la soude, le dosage n'était pas fiable. Nous avons donc dû trouver une solution afin de neutraliser au maximum l'agent moussant de notre produit. Nous avons recommencé l'expérience en ajoutant des ions calciums au « FC3000 », en effet les ions durs ont la propriété de réduire considérablement la quantité de mousse, ce qui a rendu l'exploitation du dosage possible.

Nous avons réalisé à deux reprises l'expérience avec une masse d'environ 1,7 g de « FC3000 » sans détecter d'ammoniaque. En effet, dans ces deux expériences, nous trouvons des volumes équivalents proches de 20 mL ce qui signifie que notre produit ne

contient pas d'ammoniaque ou en contient en quantité très inférieure à 1%. Pour nous assurer qu'il n'y en a pas même en quantité inférieure à 1% nous avons refait l'expérience en multipliant la masse analysée par 10 :

	1^{er} Expérience	2^{ème} Expérience	3^{ème} Expérience	4^{ème} Expérience
Masse FC3000	1,7096 g	1,7031g	17,3231g	17,3177 g
Volume équivalent	20,15 mL	20 mL	14,45 mL	14,1 mL

Figure 14 : Tableau récapitulatifs des volumes équivalents

En effet la présence d'ammoniaque se justifie par la diminution de quantité de matière de HCl. Sachant que nous travaillons avec une solution de HCl et de NaOH de concentrations molaires égales, et que nous introduisons initialement 20mL de HCl, nous devrions trouver des volumes équivalents inférieurs à 20mL , ce qui signifierait que les ions H⁺ ont été consommés par des ions ammoniacque.

Les résultats des expériences avec des masses plus importantes nous ont permis de confirmer la présence d'ammoniaque en très faible quantité. En effet nous trouvons cette fois ci des volumes équivalents inférieurs à 20 mL ce qui justifie la présence de l'espèce.

3.4.4. Exploitations des résultats

Afin de déterminer la quantité d'ammoniaque nous utiliserons seulement les résultats des expériences 3 et 4. Nous avons donc pu déterminer la teneur massique (voir Annexe 8) en ammoniaque mais aussi sa teneur molaire (voir Annexe 9) :

	3^{ème} Expérience	4^{ème} Expérience	Moyenne
Teneur massique	0,054 %	0,058 %	0,056 %
Teneur molaire	$3,2 \cdot 10^{-5} \text{mol.g}^{-1}$	$3,4 \cdot 10^{-5} \text{mol.g}^{-1}$	$3,3 \cdot 10^{-5} \text{mol.g}^{-1}$

Figure 15 : Tableau récapitulatifs des teneurs massiques

Il aurait fallu calculer les incertitudes, cependant nous aurions besoin d'évaluer l'incertitude liée à l'appareil utilisé (KEJLFLEX K360). De plus, par manque de temps, nous ne pouvons pas déterminer l'incertitude sur le dosage.

3.4.5. **Corrélation entre les résultats obtenus intra et inter groupe**

Nous avons pu déterminer la hauteur de la présence de trois espèces grâce à notre dosage acide-base, finalement nous trouvons comme teneurs massiques:

$$\begin{aligned} T_{\text{Hydroxyde de potassium}} &= 10.7\% \pm 0.4\% \\ T_{\text{2-aminoéthanol}} &= 4.4\% \pm 0.4\% \\ T_{\text{2-éthylhexanoate}} &= 3.3\% \pm 0,9\% \end{aligned}$$

La teneur massique de l'hydroxyde de potassium indiquée par la FDS est de 10-15 %. Or, notre valeur expérimentale est de $10,7 \pm 0,4$ %. Notre valeur est donc bien dans l'intervalle de confiance.

Cependant, la teneur massique du 2-aminoéthanol indiquée par la FDS est inférieure à 2,5 %, tandis que notre valeur expérimentale ($4,4 \pm 0,4\%$) est un peu supérieure. Cela est sûrement dû au dosage simultané d'autres espèces, notamment l'ammoniaque, en effet l'ammoniaque ayant un pKa (pKa=9,25) très proche de celui du 2-aminoéthanol, les deux espèces basiques sont donc dosées simultanément.

La teneur massique du 2-éthylhexanoate indiquée par la FDS est inférieure à 2,5 %. Or notre valeur expérimentale est de $3,3 \pm 0,9$ %. Donc la valeur théorique est bien dans l'intervalle de confiance de notre valeur expérimentale.

De plus, les résultats de la chromatographie en phase gazeuse obtenus par le groupe 31, sont de 4 ± 2 %, pour la teneur massique du 2-aminoéthanol. Ce résultat est très proche du notre, on peut donc en conclure que nos résultats sont fiables.

Résultats du spectrophotomètre de flammes :

$$\begin{aligned} K^+ &: 1,78 \cdot 10^{-3} \text{ mol/g} \\ Na^+ &: 6,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/g} \end{aligned}$$

Incertitudes des concentrations de potassium (K+) et sodium (Na+) :

$$\begin{aligned} K^+ &= 1,78 \pm 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/g} \\ Na^+ &= 6,5 \cdot 10^{-4} \pm 0,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/g} \end{aligned}$$

Afin de rendre la solution « FC3000 » basique, de la potasse ou de la soude sont ajoutés d'où la présence en hydroxyde, cependant ces ions sont associés à deux types d'ions différents : K^+ et Na^+ . Nous remarquons que la somme de ces deux teneurs molaires correspond, aux erreurs d'expérience près, à la teneur molaire en hydroxyde trouvée lors du dosage acide-base, ce qui permet de confirmer nos résultats.

La méthode Kejldahl nous a permis de déterminer la teneur massique en ammoniaque, en effet d'après l'expérience le « FC3000 » est composé de 0,056 % d'ammoniaque.

La faible teneur massique en ammoniacque nous permet de confirmer la présence du 2-aminoéthanol car comme expliqué précédemment ces deux espèces sont dosées simultanément. Cependant nous remarquons qu'entre les teneurs molaires de ces deux espèces, il y a un facteur 20. Le 2-aminoéthanol est donc en quantité très supérieure par rapport à l'ammoniacque, ce qui signifie que lors du dosage acide-base nous dosons donc simultanément le 2-aminoéthanol et l'ammoniacque, ce qui nous permet de confirmer la présence de 2-aminoéthanol dans le « FC3000 ».

Afin de valider la présence d'ammoniacque nous aurions pu réaliser la méthode Kejldahl sur un échantillon de 2-aminoéthanol afin de vérifier que celui-ci ne subit pas d'entraînement à la vapeur lors de la distillation de l'ammoniacque. Cela aurait permis de confirmer que l'ammoniacque a été extrait du « FC3000 » lors de la distillation, cependant la durée limitée de notre projet ne nous a pas permis de réaliser cette manipulation.

4. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Ce projet a permis à l'ensemble des membres du groupe d'acquérir de nouvelles connaissances dans le domaine de la chimie. En effet, nous avons pu découvrir de nouvelles méthodes d'analyse, non enseignées dans le cycle de première année. De plus, le projet P6 a été un moyen pour chacun d'entre nous d'aborder un nouvel aspect de la chimie. En effet, jusqu'alors, la chimie se résumait à l'exécution d'un protocole, or durant ce projet nous avons pu travailler sur les recherches préliminaires aux manipulations. Nous avons eu la possibilité d'étudier une méthode d'analyse dans sa globalité, ainsi que d'élaborer le protocole jusqu'à l'exploitation des résultats.

En plus des connaissances scientifiques que ce projet nous a apporté, il a été un moyen pour chacun d'entre nous de travailler une nouvelle fois en groupe. Il nous a permis de mettre en évidence l'importance de l'organisation et de la répartition des tâches entre les différents membres d'un groupe, ce qui nous a permis de constater l'efficacité qu'il pouvait résulter d'une bonne communication entre chacune des personnes de l'équipe.

5. BIBLIOGRAPHIE

[1] CFI3, Travaux pratiques de chimie analytique, *Gas Chromatography*, 5, 2017/2018.

[2] <https://www.lachimie.fr/solutions/oxydoreduction/manganimetrie.php> (valable à la date du 10/06/2018).

[3] <https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets/CMD/manuals/Man-065120-IonPac-AS23-Man065120-EN.pdf> (valable à la date du 10/06/2018).

6. ANNEXES

6.1. Tableau récapitulatif des molécules susceptibles d'être présents dans l'échantillon de FC3000

NOM	CAS+ localisation	SÉCURITÉ (danger, précautions) réactions dangereuses	VLE (valeurs limites d'exposition)	Propriétés physiques (T changement d'état,...)	Propriétés chimiques (solubilité eau, ...)	Techniques d'analyse trouvées avec explications succincte
2- aminoéthanol	141-43-5 L2M BaseEt1(100 ou 500 mL)	Irritant Corrosif	Comprises entre 5,5% et 17%	Liquide visqueux, point de fusion 10,3°C et point d'ébullition 170,8°C	Miscible dans l'eau	Chromatographie ionique, conductimétrie, électrophorèse capillaire, désorption et détection en UV inverse, prélèvement par pompage de l'atmosphère.
EDTA	60-00-4 Magasin TOX inorg1 poudre (voir Fabien pour solution)	Irritant, forme complexe toxique		Température de fusion : 245°C Température d'auto- inflammation : 200°C Etat à 25°C : solide	Six sites basiques	Titration acido-basique avec une solution de soude. Titration complexométrique avec une solution étalon d'un cation métallique (ex : Cd ²⁺). Indicateur coloré (orangé de xylénol)
Alcane sulfonate	75534-59-7 pas dans la base	Irritant		Liquide légèrement visqueux jaune, pH=7	Miscible dans l'eau (31%)	
Acide oxalique	144-62-7 CFI-CinorgEt2 (1kg poudre)	nocif par ingestion				
Hydroxyde de potassium	1310-58-3 CFI Base1Et1 (1 kg pastille)	corrosif, irritant		solide, point de fusion 380°C et ébullition 1324°C pKa=13,5	très soluble dans l'eau, hygroscopique , déliquescent	dosage acido-basique car il s'agit d'une base Doser la solution titrante HCl (0.1 mol/L?) par du borax Borax: CAS:1303-96-4 CFI CInorgEt2 ou Base1 Et1 (1kg poudre)
Acide 2- éthylhexanoïq	149-57-5					

ue	CFI CAnaEt3 (500g)					
Cumène sulfonate (valeur pour le sodium)	28348-53-0 (32073-22-6 pas dans la base)	Irritant, Ne pas inhaler		point d'ébullition : 549°C de fusion : 236°C	hydrotrope : Augmente la solubilité de solvants apolaires Diminue la solubilité des solvants polaire	
Cd(NO3)2	10022-681 (salle CFI armoire Base2 rdc)	Irritant, toxique, nocif pour l'environnement		Température de fusion : 360 °C d'ébullition : 132 °C	solide, sous forme de cristaux	réactif (avec EDTA)
Ca(NO3)2	13477-34-4 (salle CFI armoire Base2 etagère 2)	irritant, comburant		température de fusion : 560 °C	cristaux incolores ou blancs	réactif (avec EDTA)

6.2. Annexe 2 : Préparation de l'éluant et détection

Préparation de l'éluant :

Peser 47,7 g de Na_2CO_3 et 6,27 g de NaHCO_3 et placer dans une fiole de 1 L. Compléter au trait de jauge avec de l'eau déionisée. Transvaser dans un flacon propre et placer une étiquette en indiquant solution mère éluant ANION et la date. Prélever 10mL de cette solution et verser dans une fiole jaugée de 1L. Compléter au trait de jauge avec de l'eau déionisée. Transvaser dans le réservoir de la DIONEX après avoir rincé avec de l'eau miliQ.

Détection :

Le détecteur est un conductimètre. La conductance est donnée en microSiemens(μS). Ce détecteur présente une gamme linéaire de 1 à 10 mg.L^{-1} pour chaque anion. Les solutions sont complétées avec de l'eau miliQ. Ainsi, nous mesurons la conductivité de l'éluant et il serait alors impossible de distinguer la conductivité due aux anions analysés (concentration extrêmement faible) et la conductivité de l'éluant sans le supprimeur. Le supprimeur auto-régénérant est basé sur le principe de l'électrodialyse.

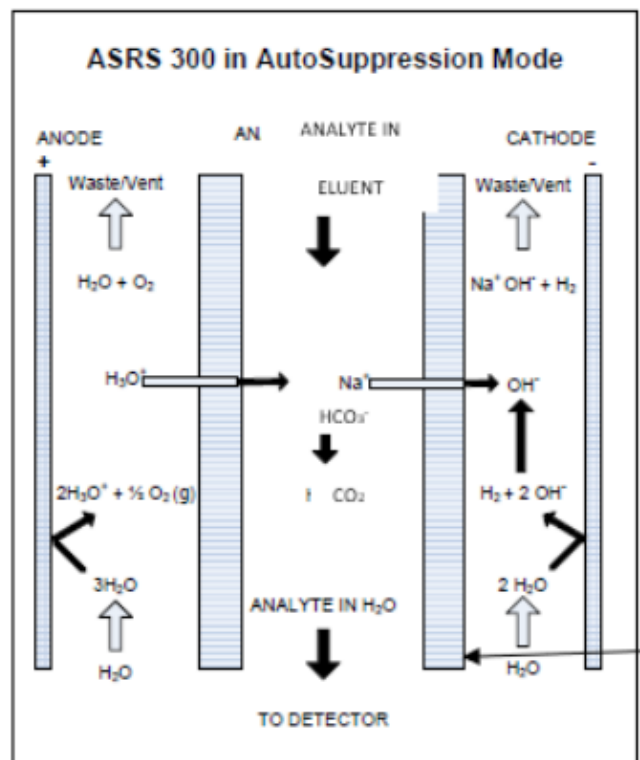


Figure 16 : Schéma représentant le principe d'un supprimeur auto-régénérant, utilisant l'éluant NaHCO_3 .

Au niveau de la cathode, l'eau est réduite en H_2 et OH^- . Tous les cations présents dans l'éluant sont déplacés par le champ électrique vers la cathode à travers la membrane d'échange des cations. Ils sont évacués dans le compartiment de la cathode.

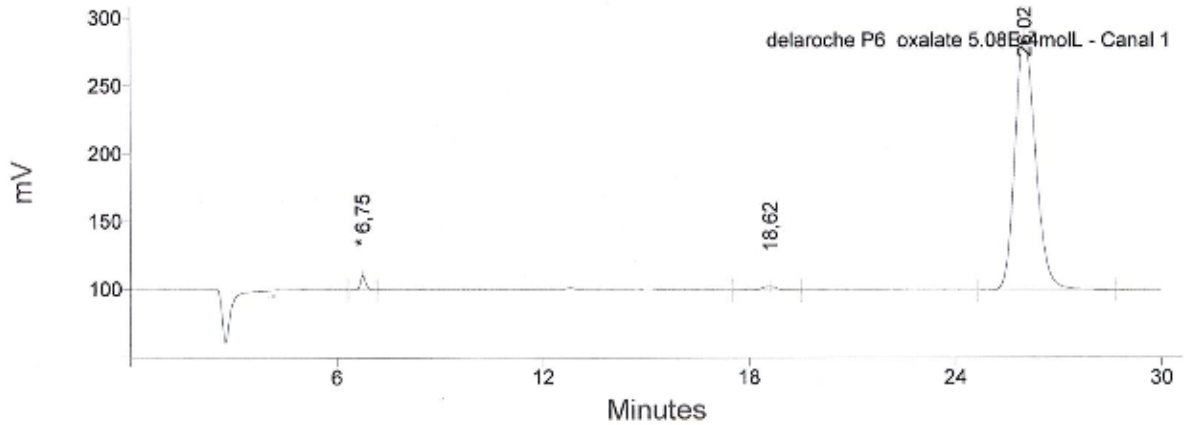
Au niveau de l'anode, l'eau est oxydée pour donner O_2 et des protons sont formés. Ces derniers migrent vers la cathode à travers la membrane échangeuse de cations. Par la suite, ils réagissent avec les bases faibles HCO_3^- et CO_3^{2-} et forment une solution neutre au pouvoir acide très faible (acide carbonique : CO_2 , H_2O) légèrement conducteur. Il ne reste plus qu'à mesurer la conductivité due aux anions en solution dans un milieu très faiblement conducteur.

6.3. Annexe 3 : Chromatogrammes

Analyse : delaroché P6 oxalate 5.08E-4mol/L

Résultats d'intégration

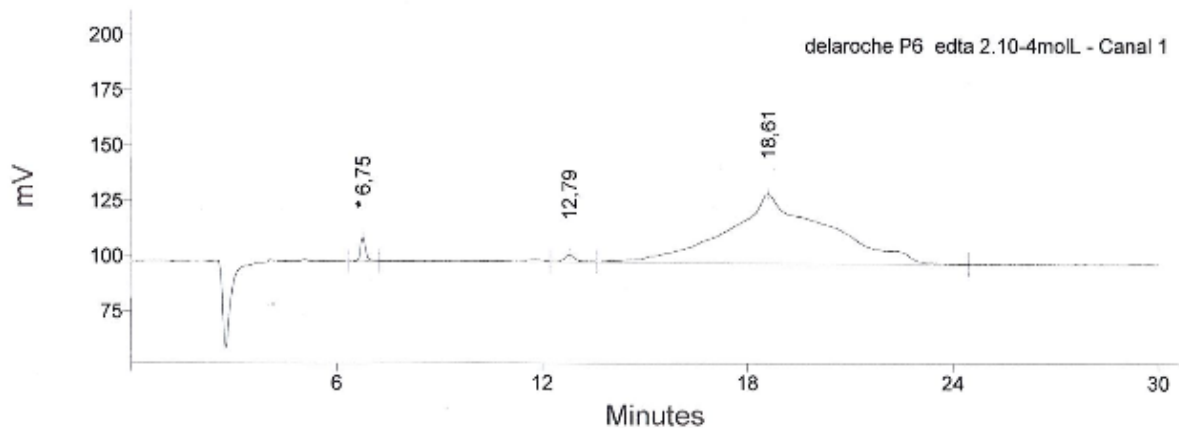
#	Nom du pic	Tr.	Aire	% Aire	Résolution (EP)	Asymétrie (USP, EP)	Plateaux (EP)
1		6,75	102,40	1,26	0,00	1,22	11168,17
2		18,62	97,85	1,21	23,52	1,05	9696,24
3	oxalate	26,02	7899,69	97,53	8,07	1,17	9198,11
SOMME			8099,94	100,00			



Analyse : delaroché P6 edta 2.10-4mol/L

Résultats d'intégration

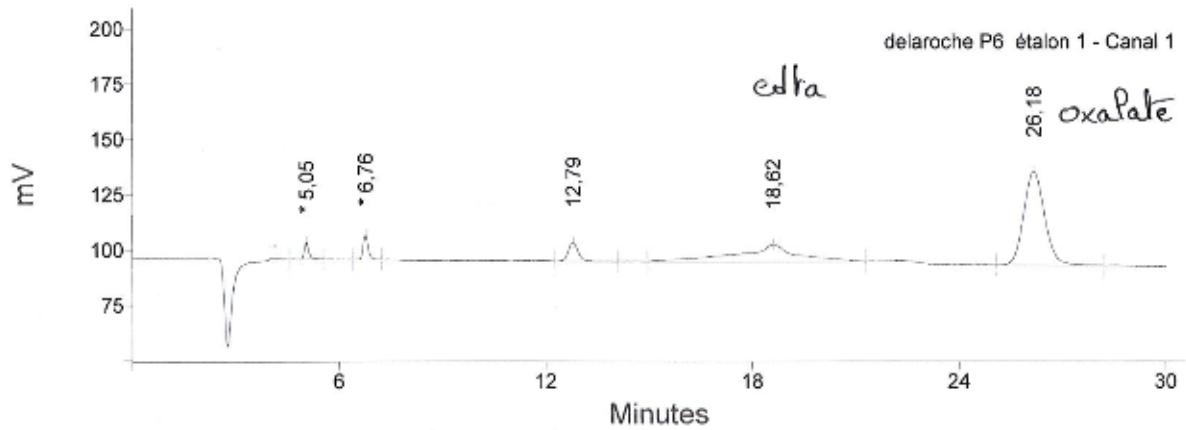
#	Nom du pic	Tr.	Aire	% Aire	Résolution (EP)	Asymétrie (USP, EP)	Plateaux (EP)
1		6,75	103,86	1,59	0,00	1,30	10745,48
2		12,79	76,27	1,17	15,83	1,72	10319,71
3	edta	18,61	6333,18	97,23	2,01	1,06	196,37
SOMME			6513,31	100,00			



Analyse : delaroché P6 étalon 1

Résultats d'intégration

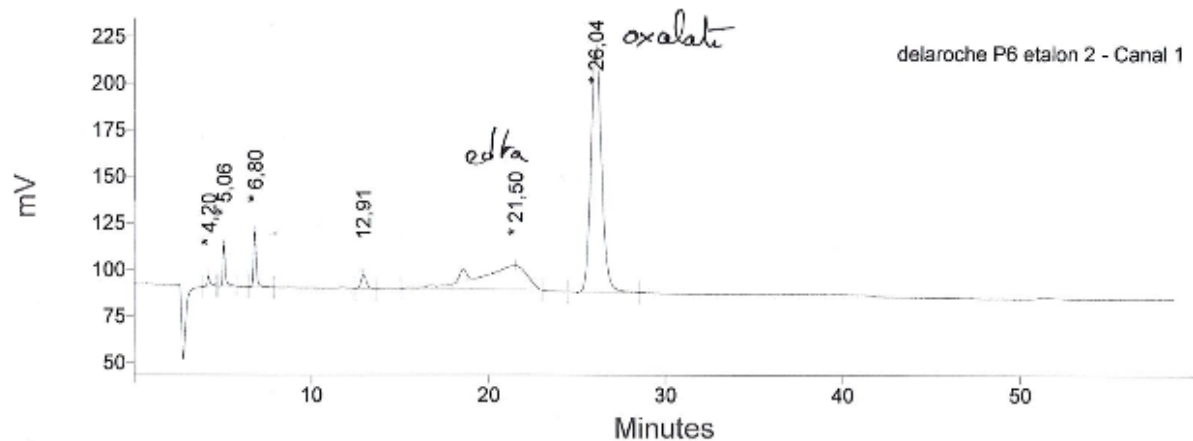
#	Nom du pic	Tr.	Aire	% Aire	Résolution (EP)	Asymétrie (USP, EP)	Plateaux (EP)
1		5,05	64,47	2,08	0,00	1,46	8773,89
2		6,76	112,45	3,63	7,19	1,27	10777,04
3		12,79	184,97	5,97	15,88	1,15	10407,41
4		18,62	925,23	29,89	5,60	0,82	2209,38
5		26,18	1808,62	58,42	5,64	1,12	9033,72
SOMME			3095,74	100,00			



Analyse : delaroché P6 étalon 2

Résultats d'intégration

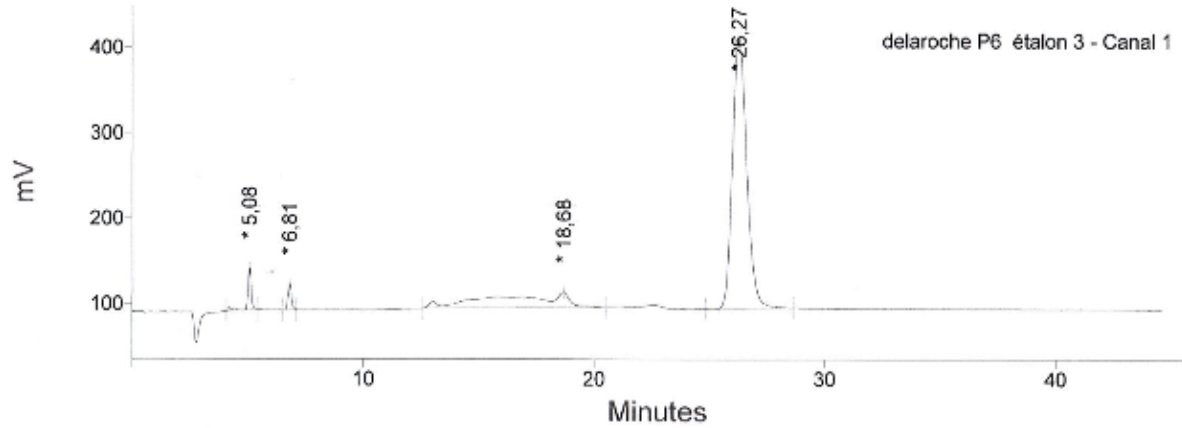
#	Nom du pic	Tr.	Aire	% Aire	Résolution (EP)	Asymétrie (USP, EP)	Plateaux (EP)
1		4,20	52,80	0,60	0,00	#	6258,63
2		5,06	203,01	2,32	3,93	1,51	8078,50
3		6,80	316,77	3,61	7,22	1,28	11015,26
4		12,91	161,65	1,84	15,41	1,23	9298,80
5		21,50	2519,31	28,75	3,27	0,61	330,23
6		26,04	5510,43	62,88	1,56	1,14	8990,43
SOMME			8763,97	100,00			



Analyse : delaroché P6 étalon 3

Résultats d'intégration

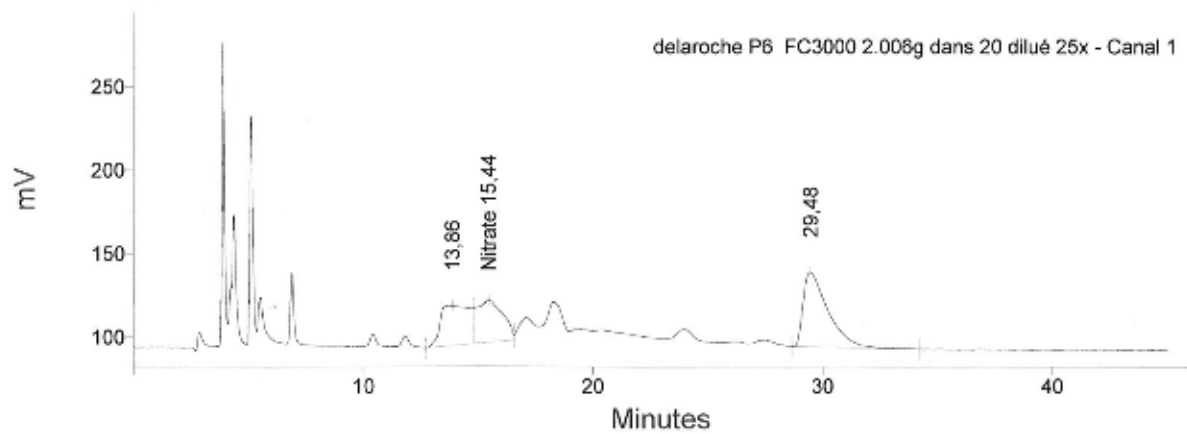
#	Nom du pic	Tr.	Aire	% Aire	Résolution (EP)	Asymétrie (USP, EP)	Plateaux (EP)
1		5,08	470,87	2,59	0,00	1,42	8347,78
2		6,81	294,58	1,62	7,25	1,25	11296,09
3		18,68	3793,49	20,89	18,98	0,62	5617,82
4		26,27	13599,22	74,89	7,23	1,24	8961,57
SOMME			18158,16	100,00			



Analyse : delaroché P6 FC3000 2.006g dans 20 dilué 25x

Résultats d'intégration

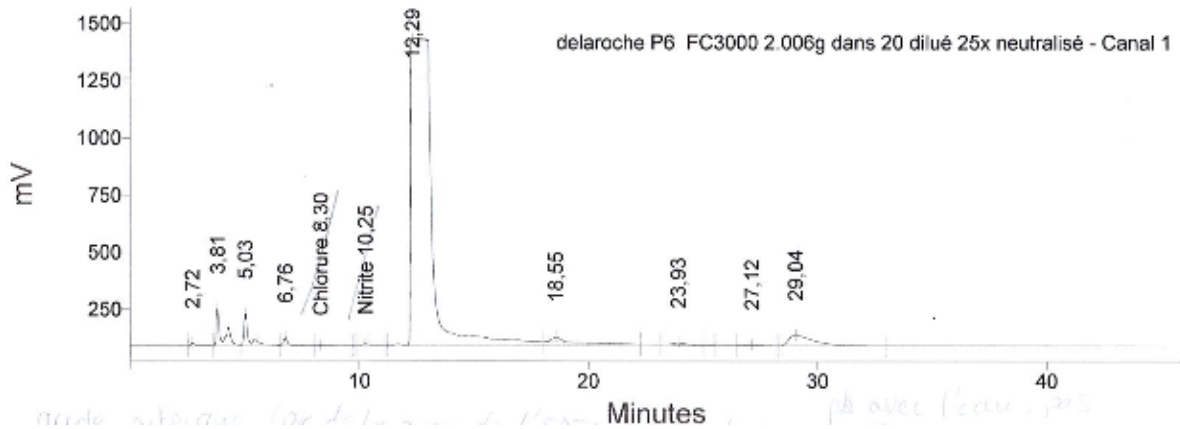
#	Nom du pic	Tr.	Aire	% Aire	Résolution (EP)	Asymétrie (USP, EP)	Plateaux (EP)
1		13,86	2062,80	27,69	0,00	#	#
2	Nitrate	15,44	2024,39	27,18	#	#	#
3		29,48	3361,41	45,13	#	2,15	4047,36
SOMME			7448,59	100,00			



Analyse : delaroché P6 FC3000 2.006g dans 20 dilué 25x neutralisé

Résultats d'intégration

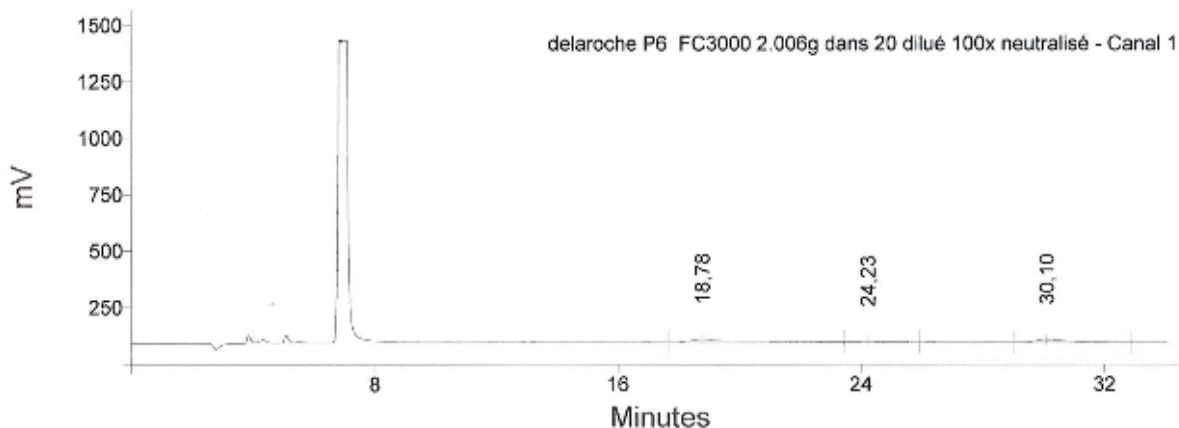
#	Nom du pic	Tr.	Aire	% Aire	Résolution (EP)	Asymétrie (USP, EP)	Plateaux (EP)
1		2,72	147,04	0,15	0,00	#	1884,91
2		3,81	2572,22	2,66	4,74	3,72	5149,05
3		5,03	2014,62	2,08	5,40	3,32	7022,42
4		6,76	462,35	0,48	6,72	#	9597,31
5	Chlorure	8,30	62,03	0,06	4,17	#	5107,89
6	Nitrite	10,25	135,55	0,14	3,98	1,08	6203,03
7		12,29	86752,21	89,73	2,02	6,95	1059,65
8		18,55	727,10	0,75	5,53	#	9557,62
9		23,93	309,16	0,32	5,96	#	8349,25
10		27,12	137,60	0,14	2,82	#	7842,19
11		29,04	3356,53	3,47	1,26	2,30	4035,22
SOMME			96676,41	100,00			



Analyse : delaroché P6 FC3000 2.006g dans 20 dilué 100x neutralisé

Résultats d'intégration

#	Nom du pic	Tr.	Aire	% Aire	Résolution (EP)	Asymétrie (USP, EP)	Plateaux (EP)
1		18,78	1977,67	64,02	0,00	#	1398,85
2		24,23	251,98	8,16	#	#	#
3		30,10	859,55	27,82	#	1,87	4447,70
SOMME			3089,20	100,00			



6.4. Annexe 4 : Graphiques dosage Acide-Base

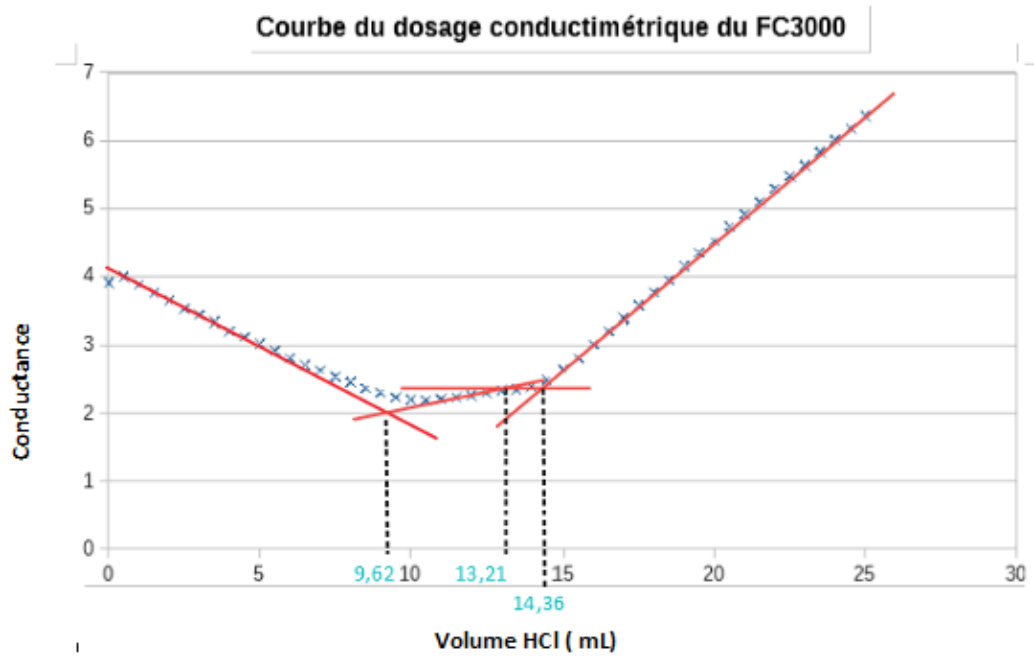


Figure 17 : Première expérience : Suivi conductimétrie du dosage

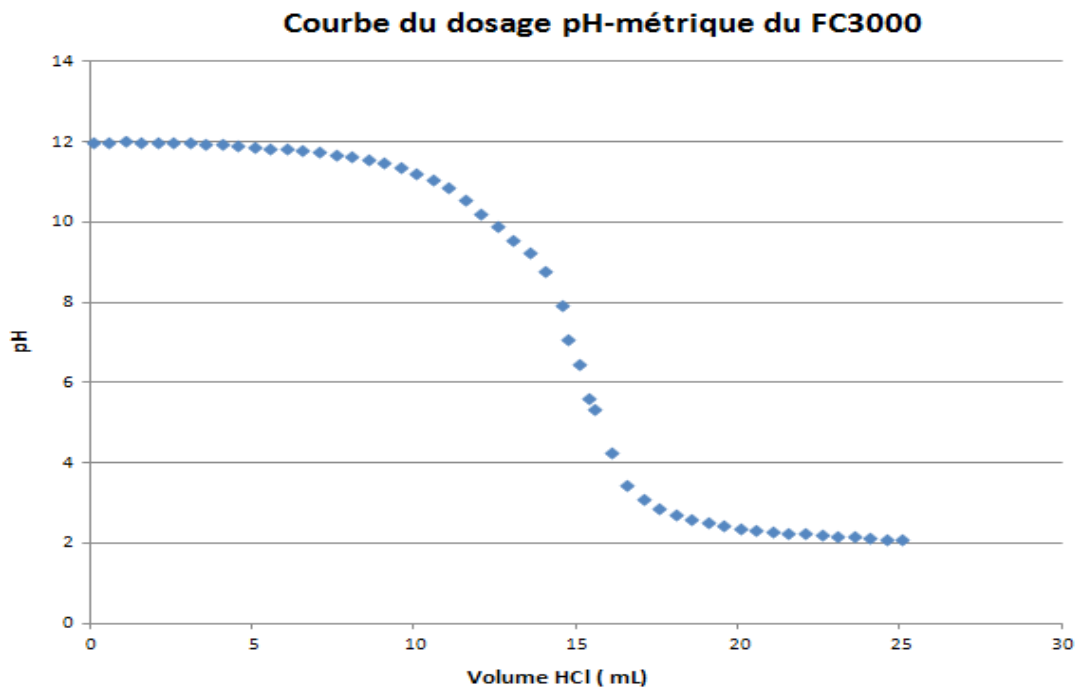


Figure 18 : Première expérience : Suivi pH-métrique du dosage

6.5. Annexe 5 :Détails calculs teneurs massiques

$$\text{Formule générale : } T_{KOH} = \frac{V_e(L) \times C_{HCl}(mol/L) \times M(g/mol)}{m_{FC3000}(g)} \times 100$$

Hydroxyde de potassium :	2-aminoéthanol	2-éthylhexanoate
$t_{KOH} = \frac{V_{e_{KOH}} \times C_{HCl} \times M_{KOH}}{m_{FC3000}}$	$t_{2amino} = \frac{V_{e_{amino}} \times C_{HCl} \times M_{2amino}}{m_{FC3000}}$	$t_{2ethyl} = \frac{V_{e_{2ethyl}} \times C_{HCl} \times M_{2ethyl}}{m_{FC3000}}$
$t_{KOH} = \frac{9.47 \times 10^{-4} \times 56.1}{0.5}$	$t_{2amino} = \frac{3.585 \times 10^{-4} \times 61.08}{0.5}$	$t_{2ethyl} = \frac{1.135 \times 10^{-4} \times 144.2}{0.5}$
$t_{KOH} = 0.1063$	$t_{2amino} = 0.04379$	$t_{2ethyl} = 0.0327$
$T_{KOH} = t_{KOH} \times 100 = \mathbf{10,63 \%}$	$T_{2amino} = t_{2amino} \times 100 = \mathbf{4.379\%}$	$T_{2ethyl} = t_{2ethyl} \times 100 = \mathbf{3.27\%}$

Figure 19 : Calculs teneurs massiques

6.6. Annexe 6 : Détails calculs teneurs molaires

Formule générale $T(mol)_{KOH} = \frac{V_e(L) \times C_{HCl}(mol/L)}{m_{FC3000}(g)} \times 100$

Hydroxyde :	2-aminoéthanol	2-éthylhexanoate
$t(mol)_{KOH} = \frac{V_{e_{KOH}} \times C_{HCl}}{m_{FC3000}}$	$t_{2amino} = \frac{V_{e_{amino}} \times C_{HCl}}{m_{FC3000}}$	$t_{2ethyl} = \frac{V_{e_{2ethyl}} \times C_{HCl}}{m_{FC3000}}$
$t(mol)_{KOH} = \frac{9.47 \times 10^{-4}}{0.5}$	$t_{2amino} = \frac{3.585 \times 10^{-4}}{0.5}$	$t_{2ethyl} = \frac{1.135 \times 10^{-4}}{0.5}$
$t(mol)_{OH} = 1,894 \times 10^{-3} g/mol$	$t(mol)_{2amino} = 7,7 \times 10^{-4} g/mol$	$t(mol)_{2ethyl} = 2,27 \times 10^{-4} g/mol$

Figure 20 : Calculs teneurs molaires

6.7. Annexe 7 : Détails calculs incertitudes

- Pour calculer les incertitudes sur les volumes équivalents, on utilise la formule suivante :

$$U_{V_{eq}} = \sqrt{U_{burette}^2 + 2U_{lecture}^2 + U_{exp}^2}$$

L'incertitude sur la burette se lit sur la burette utilisée lors de l'expérience. On calcule U_{exp} qui est l'équivalent en mL d'une graduation sur notre graphique (1 mm). On trouve donc :

$$U_{V_{eq}} = \sqrt{0.03^2 + 2 \times 0.05^2 + 0.13^2}$$

$$U_{V_{eq}} = \mathbf{0.198 \text{ mL}}$$

Pour calculer l'incertitude sur la masse, on utilise la formule suivante :

$$U_m = p \sqrt{\frac{2}{3}}$$

où p est l'incertitude sur la balance qui correspond à la précision de la balance utilisée .

On obtient donc :

$$U_m = 0.1 \times 10^{-3} \times \sqrt{\frac{2}{3}}$$

$$U_m = \mathbf{8.16 \times 10^{-5} g}$$

On calcule ensuite l'incertitude relative de la concentration en acide chlorhydrique, qui est égale à $\frac{U_C}{C} = 0.03$.

Grâce à ces 3 valeurs d'incertitudes, on peut donc calculer les incertitudes sur les teneurs grâce à la formule suivante :

$$\frac{U_{t_{\square}}}{t_{\square}} = \sqrt{\left(\frac{U_C}{C}\right)^2 + \left(\frac{U_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{U_{Ve}}{Ve}\right)^2}$$

- **Pour KOH :**

Avec $U_{Ve} = U_{V_{eq}}$

$$\frac{U_{t_{KOH}}}{t_{KOH}} = \sqrt{0.03^2 + \left(\frac{8.16 \times 10^{-5}}{0.5}\right)^2 + \left(\frac{0.198}{9.47}\right)^2}$$

$$\frac{U_{t_{KOH}}}{t_{KOH}} = 0.0365$$

Soit $U_{t_{KOH}} = 0.0365 \times 0.1063 = 0.00387$

- **Pour le 2-aminoéthanol :**

Avec $U_{Ve} = \sqrt{U_{Ve2}^2 + U_{Ve1}^2}$

Soit $U_{Ve2} = \sqrt{2 U_{Ve1}^2}$

$U_{Ve2} = \sqrt{2 \times 0.198^2} = 0.28 \text{ mL}$

$$\frac{U_{t_{2amino}}}{t_{2amino}} = \sqrt{0.03^2 + \left(\frac{8.16 \times 10^{-5}}{0.5}\right)^2 + \left(\frac{0.28}{3.585}\right)^2 + 0.0363^2}$$

$$\frac{U_{t_{2amino}}}{t_{2amino}} = 0.09$$

Soit $U_{t_{2amino}} = 0.09 \times 0.04380 = 0.003942$

- **Pour le 2-éthylhexanoate :**

Avec $U_{Ve} = \sqrt{U_{Ve3}^2 + U_{Ve2}^2}$

Soit $U_{Ve3} = \sqrt{2 U_{Ve2}^2}$

$U_{Ve3} = \sqrt{2 \times 0.198^2} = 0.28 \text{ mL}$

$$\frac{U_{t_{2ethyl}}}{t_{2ethyl}} = \sqrt{0.03^2 + \left(\frac{8.16 \times 10^{-5}}{0.5}\right)^2 + \left(\frac{0.28}{1.135}\right)^2 + 0.0718^2}$$

$$\frac{U_{t_{2ethyl}}}{t_{2ethyl}} = 0.259$$

Soit $U_{t_{2ethyl}} = 0.259 \times 0.0328 = 0.0085$

6.8. Annexe 8 : Machine KEJLFLEX K360

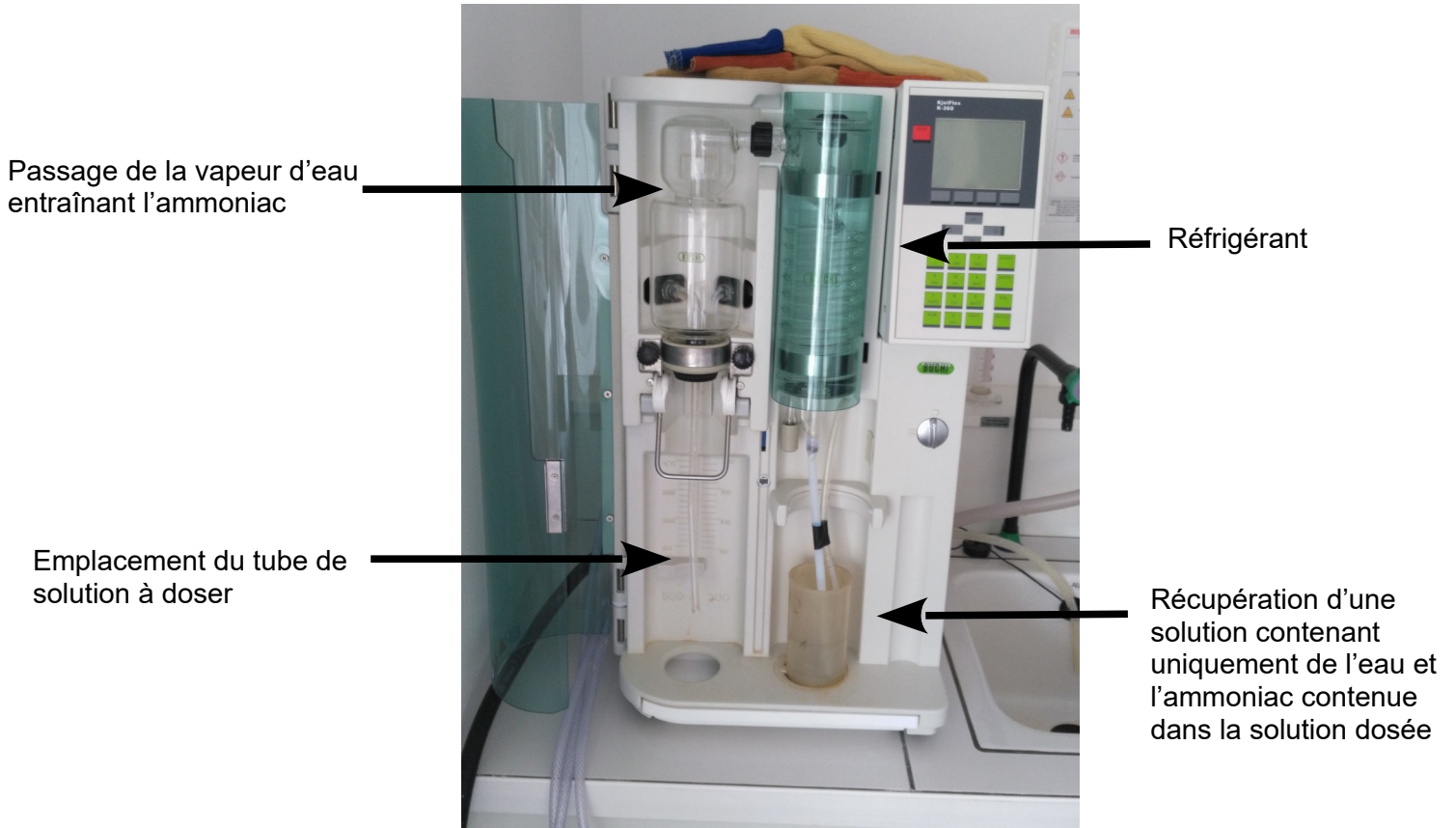


Figure 21 : Photo machine utilisé pour la méthode Kejldahl

6.9. Annexe 9 : Détails calculs teneur massique ammoniacque

On a $n_{\text{exces}_{\text{HCl}}} = V_{\text{eq}} \times C_{\text{NaOH}}$ soit :

3 ^{ème} Expérience		4 ^{ème} Expérience
$\text{exces}_{\text{HCl}} = 14.45 \times 10^{-3} \times 0,1$		$\text{exces}_{\text{HCl}} = 14.1 \times 10^{-3} \times 0.1$
$\text{exces}_{\text{HCl}} = 1.445 \times 10^{-3} \text{ mol}$		$\text{exces}_{\text{HCl}} = 1,41 \times 10^{-3} \text{ mol}$

De plus on sait que $n_{\text{react}_{\text{HCl}}} = n_{0_{\text{HCl}}} - n_{\text{exces}_{\text{HCl}}}$, avec $n_{\text{react}_{\text{HCl}}}$ qui correspond à la quantité de HCl qui a réagi avec l'ammoniacque et $n_{0_{\text{HCl}}}$ représentant la quantité de matière initiale de HCl.

De plus $n_{0_{\text{HCl}}} = V_{\text{HCl}} \times C_{\text{HCl}}$, avec $V_{\text{HCl}} = 20 \text{ mL}$ et $C_{\text{HCl}} = 0.1 \text{ mol/L}$

Soit $n_{0_{\text{HCl}}} = 20 \times 10^{-3} \times 0.1$, donc $n_{0_{\text{HCl}}} = 2 \times 10^{-3} \text{ mol}$.

On peut donc déterminer la quantité de HCl ayant réagi avec l'ammoniacque

3 ^{ème} Expérience		4 ^{ème} Expérience
$n_{\text{react}_{\text{HCl}}} = 2 \times 10^{-3} - 1.445 \times 10^{-3}$		$n_{\text{react}_{\text{HCl}}} = 2 \times 10^{-3} - 1.41 \times 10^{-3}$
$n_{\text{react}_{\text{HCl}}} = 5.55 \times 10^{-4} \text{ mol}$		$n_{\text{react}_{\text{HCl}}} = 5.9 \times 10^{-4} \text{ mol}$

De plus comme une mole de NH₃ réagit avec une mole de HCl on a

$$n_{\text{react}_{\text{HCl}}} = n_{\text{NH}_3}$$

On trouve donc finalement la quantité d'ammoniacque présente dans le FC3000

3 ^{ème} Expérience		4 ^{ème} Expérience
$n_{\text{NH}_3} = 5.55 \times 10^{-4} \text{ mol}$		$n_{\text{NH}_3} = 5.9 \times 10^{-4} \text{ mol}$

Il est donc possible de déterminer la teneur d'ammoniacque dans le FC3000

$$t_{\text{NH}_3} = \frac{n_{\text{NH}_3} \times M_{\text{NH}_3}}{m_{\text{FC3000}}}$$

3^{ème} Expérience

$$t_{NH_3} = \frac{5,55 \times 10^{-4} \times 17,031}{17,3231} \times 100$$

$$t_{NH_3} = 0,054 \quad \%$$

4^{ème} Expérience

$$t_{NH_3} = \frac{5,9 \times 10^{-4} \times 17,031}{17,3177} \times 100$$

$$t_{NH_3} = 0,058 \quad \%$$

6.10. Annexe 10 : Détails calculs teneurs molaire ammoniacque

Formule générale : $t_{NH_3} = \frac{n_{NH_3} \times M_{NH_3}}{m_{FC3000}}$

3^{ème} Expérience

$$t_{NH_3} = \frac{5,55 \times 10^{-4}}{17,3231} \times 100$$

$$3,2 \times 10^{-5} \text{ g/mol}$$

4^{ème} Expérience

$$t_{NH_3} = \frac{5,9 \times 10^{-4}}{17,3177} \times 100$$

$$3,4 \times 10^{-5} \text{ g/mol}$$