

1. Analyse gravimétrique et volumétrique

1.1 Introduction

L'analyse quantitative est utilisée pour évaluer la concentration des éléments ou des composés recherchés. En chimie analytique, elle consiste à mesurer les quantités d'éléments ou de composés présents dans un volume donné. Cette approche complète l'analyse qualitative qui vise simplement à déterminer la présence ou l'absence d'un élément ou d'un composé spécifique. Parmi les méthodes quantitatives couramment utilisées, on trouve la méthode gravimétrique et la méthode volumétrique.

1.1.1 Analyse gravimétrique

1.1.1.1 Définition

Il s'agit d'une méthode d'analyse chimique quantitative qui permet de quantifier la masse ou la concentration d'une substance en mesurant un changement de masse. La substance chimique que l'on souhaite évaluer est désignée sous le nom d'analyte.

En chimie analytique, un analyte est la substance ou la quantité à déterminer d'une espèce chimique dans une analyse chimique.

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

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

Il existe deux méthodes d'analyse gravimétrique: les méthodes par volatilisation ou les méthodes par précipitation. Les deux reposent sur une modification de l'analyte pour le séparer du reste du mélange, provoquant ainsi une variation de la masse.

1.1.1.2 La gravimétrie par volatilisation

Cette méthode permet de dissocier les éléments constitutifs d'un mélange en utilisant la chaleur ou une réaction chimique pour décomposer l'échantillon. Cela permet la séparation de n'importe quel composé volatil. Le composé volatil obtenu peut ensuite être recueilli et analysé, ou bien la perte de masse de l'échantillon est mesurée pour déterminer la composition. L'analyse ou ses produits de décompositions sont volatilisés par traitement chimique et ou thermique.

- a) Le produit volatil est collecté puis pesé.
- b) La quantité de produit volatil est déterminée indirectement par la perte de masse de l'échantillon.

1.1.1.3 La gravimétrie par précipitation

Cette méthode permet de séparer les différents composants d'une solution en les précipitant, c'est-à-dire en les incorporant à un solide. L'analyte subit ainsi un changement d'état, passant d'une forme dissoute à la formation d'un précipité solide. Ce solide est ensuite séparé des composants liquides par filtration. La quantité ou la concentration des composés ioniques en solution peut être calculée à partir de la masse du solide formé.

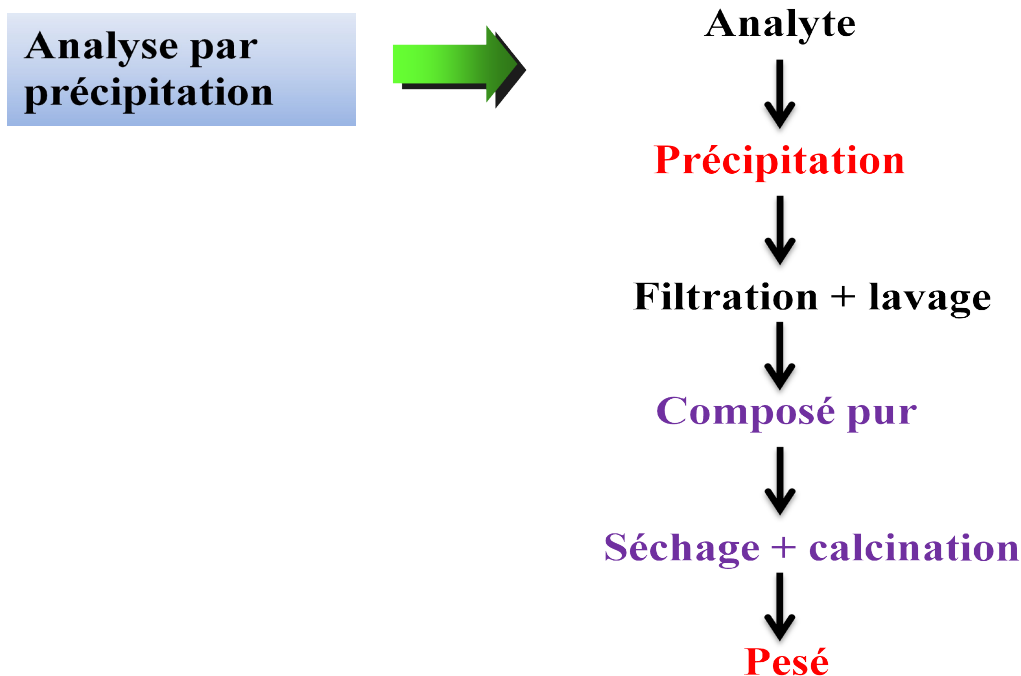


Figure 1 Etape d'analyse gravimétrique par précipitation

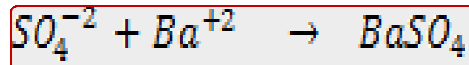
Espèce chimique aura les propriétés suivantes

- elle ne sera pas soluble dans le milieu réactionnel.
- elle ne devra pas absorber d'autres ions, ni une quantité inconnue de solvant.
- pour faciliter la filtration, donc son isolation, elle devra bien cristalliser.

1.1.1.4 Exemple d'application: Détermination gravimétrique du dosage de sulfate dans le ciment (EN 196-2)

Principe

Les ions sulfate mis en solution par attaque chlorhydrique du ciment sont précipités entre pH 1 et 1.5 par une solution de chlorure de baryum ($BaCl_2$). L'opération est réalisée à ébullition.



Le dosage est exprimé en CO_3

Mode Opératoire

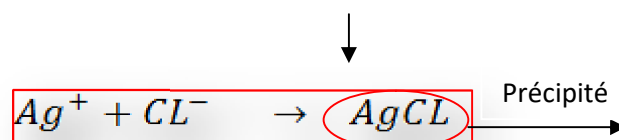
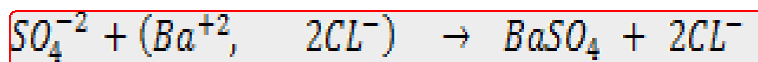
-Peser, à $1 \pm 0,0005$ g, ($1,00 \pm 0,05$) g de ciment (m_9), disposer dans un bécher de 250 ml, ajouter 90 ml d'eau et, tout en agitant vigoureusement le mélange, ajouter 10 ml d'acide chlorhydrique concentré. Chauffer la solution doucement et écraser l'échantillon avec l'extrémité aplatie d'un agitateur en verre, jusqu'à la décomposition complète. Laisser digérer la solution pendant 15 min à une température juste au-dessous du point d'ébullition.

-Filtrer le résidu sur un papier-filtre moyen, dans un bécher de 400 ml. Laver soigneusement à l'eau chaude jusqu'à la disparition totale des ions chlorure, vérifiée par le test au nitrate d'argent.

Les papiers filtres utilisés doivent être sans cendre. Les papiers filtres dont le diamètre moyen des pores est de l'ordre de $2 \mu m$ sont dits fins, ceux dont le diamètre moyen des pores est de l'ordre de $7 \mu m$ sont dits moyens et ceux dont le diamètre moyen des pores est de l'ordre de $20 \mu m$ sont dits lâches.

-Essai au nitrate d'argent

Après généralement cinq ou six lavages d'un précipité, rincer la base de la tige de l'entonnoir avec quelques gouttes d'eau. Laver le papier filtre et son contenu avec plusieurs millilitres d'eau et recueillir le filtrat dans un tube à essais. Ajouter quelques gouttes de la solution de nitrate d'argent. Contrôler l'absence de turbidité ou de précipité dans la solution. Dans le cas contraire, continuer le lavage en contrôlant périodiquement, jusqu'à ce que le test au nitrate d'argent soit négatif.



-Porter le volume à 250 ml environ. Si nécessaire, ajuster le pH de la solution à une valeur comprise entre 1,0 et 1,5 avec de l'acide chlorhydrique 1 + 11 ou d'hydroxyde d'ammonium 1 + 16.

-Porter à ébullition et laisser bouillir pendant 5 min. Vérifier que la solution est limpide. Sinon, recommencer le dosage avec une nouvelle prise d'essai. Tout en agitant vigoureusement, maintenir la solution au point d'ébullition et ajouter, goutte à goutte, 10 ml de la solution de chlorure de baryum. Chauffer juste au-dessous du point d'ébullition. Maintenir la solution juste au-dessous du point d'ébullition pendant au moins 30 min, en surveillant le volume qui doit être maintenu entre 225 ml et 250 ml. Laisser ensuite reposer le bécher couvert à température ambiante pendant 12 h à 24 h, avant le filtrage.

Solution de chlorure de baryum. Dissoudre 120 g de chlorure de baryum ($\text{BaCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$) dans de l'eau et porter à 1 000 ml.

-Filtrer le précipité sur un papier-filtre fin, et laver à l'eau bouillante jusqu'à la disparition complète des ions chlorure, vérifiée par le test au nitrate d'argent.

-Calciner à $(950\text{ C}^\circ + 25)$, jusqu'à une masse constante.

En général, un temps de calcination de 15 min est suffisant pour obtenir la masse constante.

-Calculer la teneur en sulfate, exprimée sous forme de SO_3 , en pourcentage, par la formule :

$$\text{SO}_3 = \frac{m_{10} \times 0,343 \times 100}{m_9} = 34,3 \times \frac{m_{10}}{m_9}$$

où :

m_9 : est la masse de la prise d'essai, en grammes ;

m_{10} : est la masse de sulfate de baryum, en grammes.

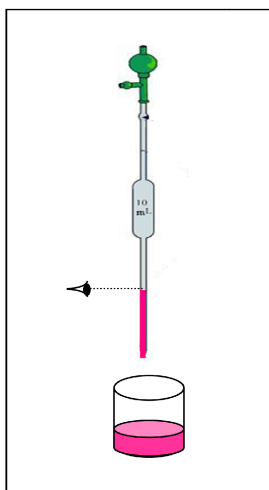
I.1.2. Analyse volumétrique

Cette technique d'analyse repose sur la mesure précise du volume de la solution du réactif, ainsi que sur la concentration et la préparation d'une solution titrée. En d'autres termes, elle implique une méthode où la concentration d'une solution inconnue est déterminée en mesurant un volume spécifique d'une autre solution de concentration connue.

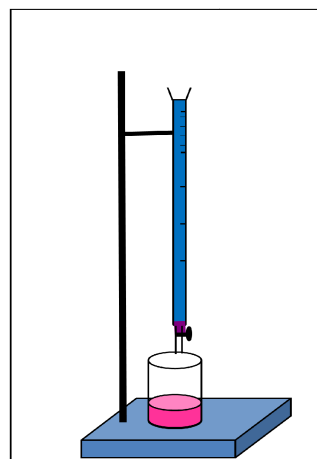
la concentration d'une substance A	dans une solution K
Pour cela, on provoque une réaction entre	
la substance A présente dans K	et une autre espèce chimique B
La solution à titrer	d'une solution E « titrante »
A + B → C	
Cette réaction doit être complète et instantanée	

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

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



Solution E « titrante »
 V_E mesuré
 $C_{B(E)}$ connue



Solution S à
 « titrer »
 V_S connu
 $C_{A(S)}$ recherchée

- La détermination de V_{eq} est simple si le contenu du bécher change de couleur au point d'équivalence

C'est ce que l'on observe parfois lorsque A, B et C sont de couleur différente

- Plus fréquemment, l'équivalence sera repérée par divers moyens
 - ✓ indicateurs colorés : molécules qui changent de couleur au point d'équivalence
 - ✓ pH-mètre,

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

Reprenons notre exemple $A + B \longrightarrow C$

1 mole de **A** réagit avec 1 mole de **B**, on peut donc écrire

$$n_{A \text{ ayant réagi}} = n_{B \text{ versé}}$$

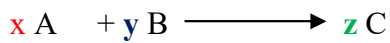
Donc à l'équivalence, lorsque tout **A** a réagi

$n_{A \text{ initialement présent dans S}} = n_{B \text{ versé à l'équivalence}}$ D'où

$$C_{A(S)} V_S = C_{B(E)} V_{Eq}$$

Remarque

Lorsque: x moles réagit avec y moles de **B**



A l'équivalence, on peut alors écrire l'équation suivante

$$\frac{n_{A \text{ initialement présent dans S}}}{x} = \frac{n_{B \text{ versé à l'équivalence}}}{y}$$

D'où:

$$C_{A(S)} = \frac{x}{y} \frac{(C_{B(E)}) V_{Eq}}{V_S}$$

2. Méthodes thermiques

2.1 Introduction

Un groupe de techniques pour lesquelles une propriété de l'échantillon est mesurée en fonction du temps ou de la température:

- Soit d'une ou plusieurs grandeurs physiques caractéristiques (dimension, masse, conductivité thermique etc....)
- Soit de la quantité de chaleur mise en jeu au cours de la transformation du système considéré.

Tableau 1 Types d'analyse thermique

Technique	Abréviation	Propriété
Analyse thermique différentielle	ATG	Variation de la masse
Analyse thermogravimétrique	ATD	Flux thermique
Calorimétrie différentielle à balayage	CDS	chaleur
Analyse thermomécanique	ATM	Changement de dimensions (volume longueur)

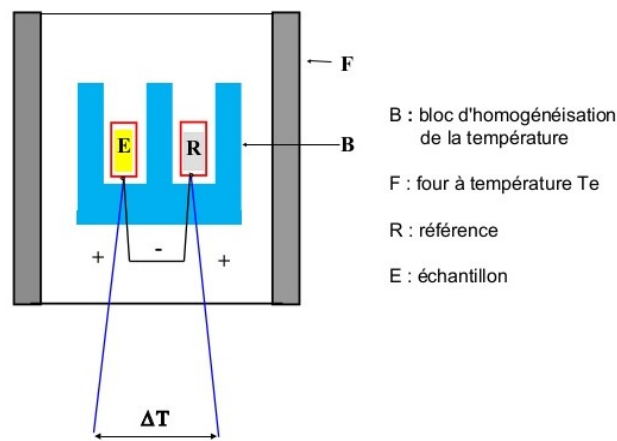
2.2 L'analyse thermique différentielle

L'analyse thermique différentielle (ATD): permet de suivre la variation de température d'un échantillon par rapport à un corps témoin inerte de référence.

La référence est inerte (c'est-à-dire ne subit aucune transformation physique ou chimique dans le domaine de température considérée.

2.2.1 Principe de la méthode

Le principe de la méthode d'analyse thermique différentielle (ATD) est de mesurer les différences de température entre un échantillon et une référence pendant un cycle de chauffage ou de refroidissement. L'échantillon et la référence sont soumis aux mêmes conditions de température, mais tout changement physique ou chimique qui se produit dans l'échantillon entraîne une différence de température par rapport à la référence. Cette différence de température est enregistrée en fonction du temps ou de la température pour obtenir une courbe de ATD. Les changements tels que les transitions de phase, les réactions chimiques, les pertes ou gains de masse, les décompositions thermiques, etc., peuvent être détectés et étudiés à l'aide de la méthode ATD.

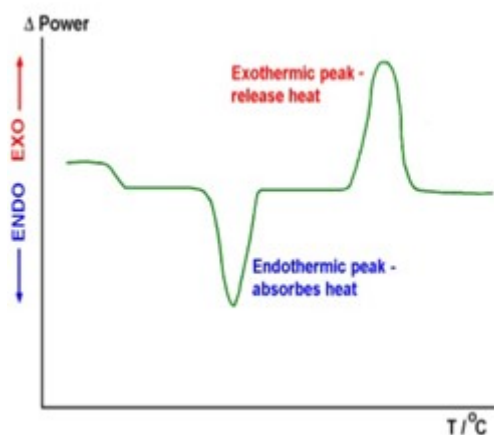


21

Figure 1 Principe de l'ATD

Le type de réaction (exo ou endothermique) va produire un pic.

- **Exothermiques** pour la cristallisation, la condensation, l'oxydation, la polymérisation
- **Endothermiques** pour la fusion, la déshydratation, les réactions de décomposition



- **Le contrôle d'atmosphère**

Le contrôle d'atmosphère autour de l'échantillon est essentiel pour obtenir une bonne qualité d'analyse.

Différentes possibilités sont envisageables

- Sous gaz inerte (N_2 , Ar, He) pour protéger l'échantillon d'oxydation
- Sous gaz oxydant (O_2 , Air) pour les études d'oxydation, corrosion,...
- Sous vapeur d'eau pour les études d'hydratations

Sous gaz corrosif (avec dispositifs spéciaux)

- Selon l'étanchéité de la chambre expérimentale, il est possible de travailler sous vide (purge, vide primaire, vide secondaire)

2.2.2 Quelques applications de la technique ATD

- Fusion et cristallisation.
- Transitions de phase (transition vitreuse, ordre-désordre,...
- Diagramme de phase.
- Déshydratation et déhydroxylation.
- Décomposition.
- Oxydation, réduction.

2.2.3 Les avantages et les inconvénients de l'ATD

-Les avantages

- 1- L'échantillon peut être utilisé à très haute température.
- 2-Flexibilité dans le volume et la forme de l'échantillon.
- 3-Les réactions de la température et les caractéristiques de transition de sont déterminées.

-Les inconvénients

Incertitude des chaleurs de fusion et de la température de transition.

2.3 L'analyse thermogravimétrique (ATG)

la **thermogravimétrie** est une méthode permettant de suivre l'évolution de la masse d'un échantillon en fonction de la température de traitement thermique. Cette variation de masse peut être une perte (émission de vapeur) ou un gain (fixation de gaz, oxydation....)

L'instrument s'appelle un analyseur **thermogravimétrique (ATG)** ou une **thermobalance**

2.3.1 Principe

L'échantillon, placé dans d'une nacelle (E) suspendue au fléau (K) d'une balance, se trouve dans une enceinte à température programmée (F).

Le contrôle de la température de l'enceinte utilise des thermocouples et l'équilibre de la balance est assuré en permanence par un dispositif de rattrapage automatique (asservissement électrique sur les appareils modernes)

Une des manières d'enregistrer la variation de masse consiste à maintenir le fléau de la balance en position horizontale, et à mesurer la force nécessaire, donc la différence de poids entre l'ensemble suspendu échantillon et le contrepois, pour maintenir cette position.

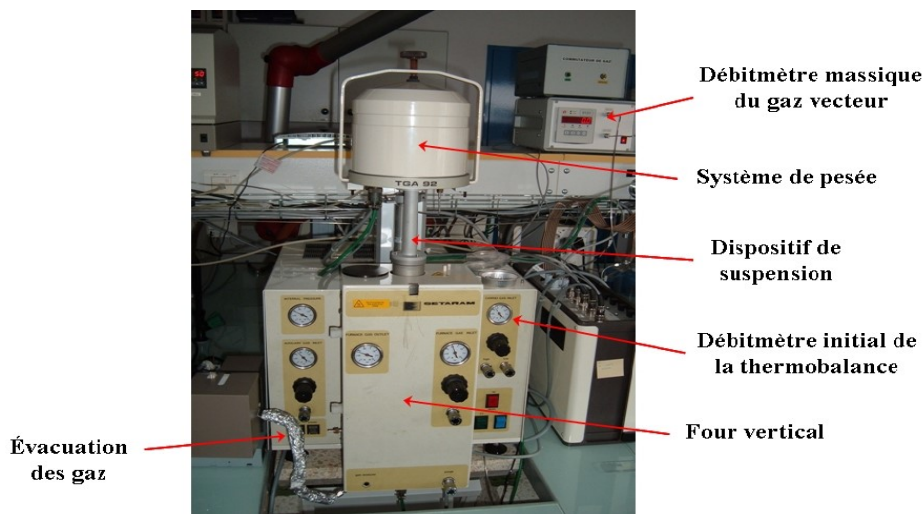


Figure 2 Appareil de L'ATG

- La thermogravimétrie est une méthode quantitative.
- Les appareils modernes permettent de mesurer des variations de masse d'environ 10^{-6} g
- Précision de 0.5

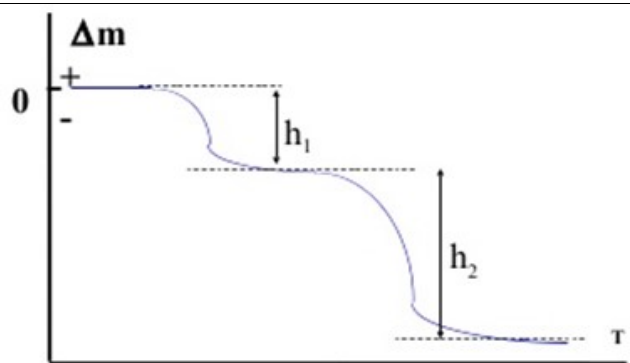
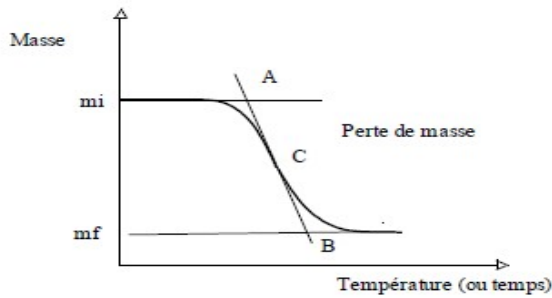
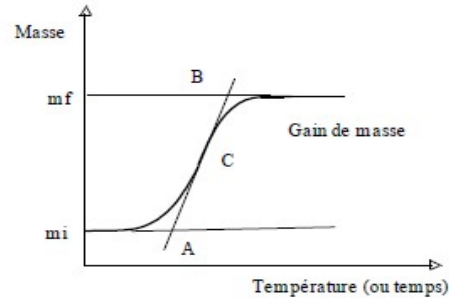


Figure 3 L'allure théorique obtenue de la courbe ATG

2.3.2 La mesure de la thermogravimétrie



- ✓ Perte de masse
 - déshydratation;
 - décomposition;
 - désorption;
 - réduction



- ✓ gain de masse
 - adsorption:
 - carbonatation;
 - oxydation.

2.3.3 Quelques applications de la méthode ATG

- Déshydratation et déhydroxylation de matières premières et de produits inorganiques et organiques
- Décomposition de polymères, matériaux inorganiques et organiques
- Réaction dans différentes atmosphères (hydrogène, CO, ...)
- Oxydation, combustion
- Etude en atmosphère corrosive
- Etude sous atmosphère humide (vapeur d'eau)
- Couplage avec spectrométrie de masse ou spectrométrie Infra-rouge.

2.4 Analyse thermique différentielle et thermogravimétrie couplées

2.4.1 -Principe -appareille

- Lorsqu'on étudie les propriétés d'un matériau, il est souvent nécessaire d'analyser le phénomène sous-jacent à l'aide de différentes techniques expérimentales. Ainsi, l'utilisation de techniques couplées devient intéressante voire indispensable pour obtenir des informations complémentaires tout en maintenant les conditions opératoires identiques et en gagnant du temps de manière significative.
- Les équipements permettent d'obtenir simultanément les courbes d'Analyse Thermique Différentielle (ATD), d'Analyse Thermogravimétrique (AG) ainsi que les courbes dérivées de Thermogravimétrie Différentielle (DTG). Ces dernières fournissent des informations sur le flux impliqué, à savoir dm/dt .

- Ces techniques permettent notamment de déterminer les voies réactionnelles, les enthalpies et les vitesses de réaction, les taux d'absorption/désorption, les changements d'état, etc.

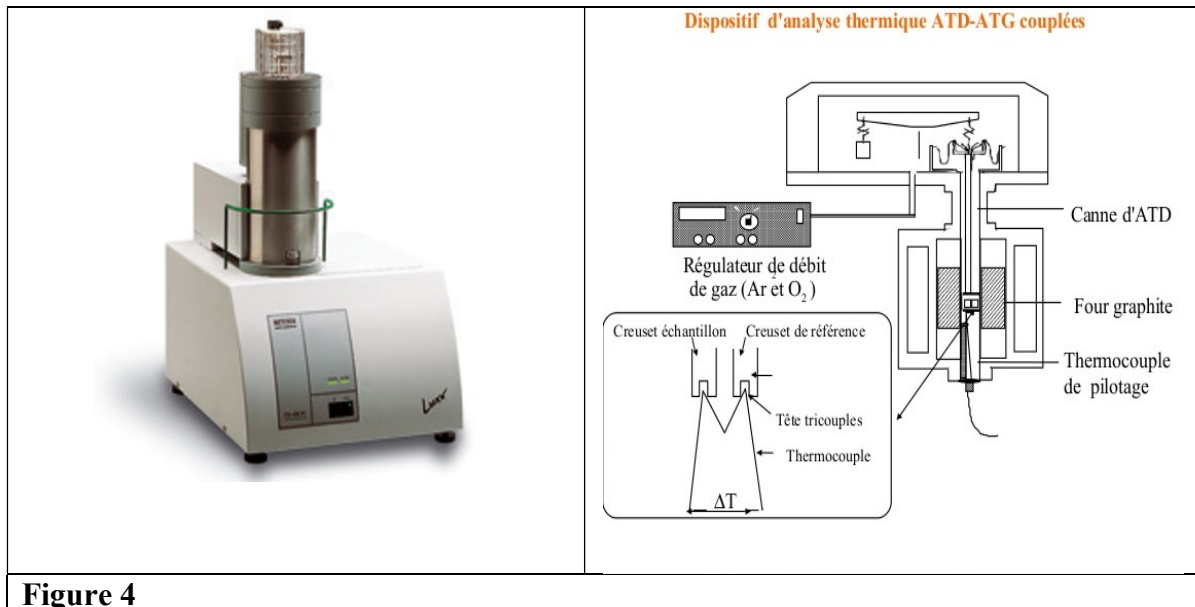


Figure 4

Ce système peut être couplé à une mesure différentielle de la température (ATD), qui donne une évaluation du flux de chaleur perdue ou emmagasinée au cours du chauffage. Les pics du flux de chaleur correspondent aux réactions de décomposition chimique qui se produisent lors du chauffage. En l'absence d'ATD, les résultats d'ATG sont dérivés et lissés afin d'obtenir les courbes de dérivées thermogravimétriques (DTG) qui présentent également des pics traduisant les points d'inflexion des courbes d'ATG et correspondant aux réactions chimiques qui ont lieu.

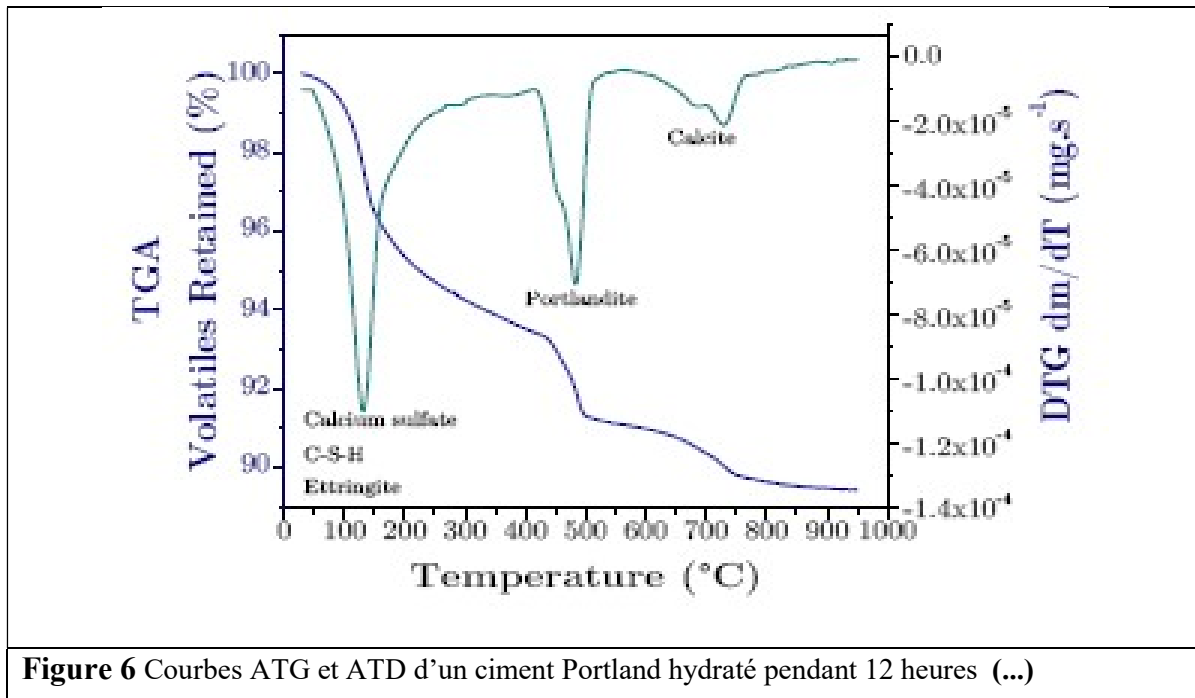
2.4..2 Application

2.4..2 .1 Analyse des phases en présence dans la pâte de ciment

La technique d'analyse thermogravimétrique (ATG) ou thermogravimétrie (TG) est utilisée pour les matériaux cimentaires car elle permet d'évaluer, de façon quantitative, les proportions des différentes phases (ettringite, C-S-H, Portlandite, calcite, etc.) qui y sont présentes, en chauffant un échantillon de matériau et en mesurant l'évolution de sa masse avec la température.

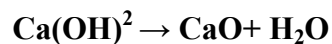
Celle-ci diminue en effet notablement lors de la déshydratation (ou déshydroxylation) de l'ettringite, des C-S-H et de la Portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et lors de la décarbonatation de la calcite.

Dans le cas d'une pâte de ciment, ces réactions de décomposition chimique sont étagées les unes par rapport aux autres, ce qui permet de distinguer la contribution de chaque phase à la perte de masse.



De 25 à 415°C : une partie d'eau combinée dans les CSH s'évapore et il y a aussi une décomposition du sulfate de calcium entre 180-300°C.

□ D'après la courbe ATG, la perte de masse due à la déshydratation du $\text{Ca}(\text{OH})_2$ qui se déroule dans la région 420-550°C dont la réaction chimique est :



S'il y a lieu d'une carbonatation, qui se déroule dans la gamme de température de 600-780°C, ainsi la quantité détectée par l'ATG doit être prise en considération.

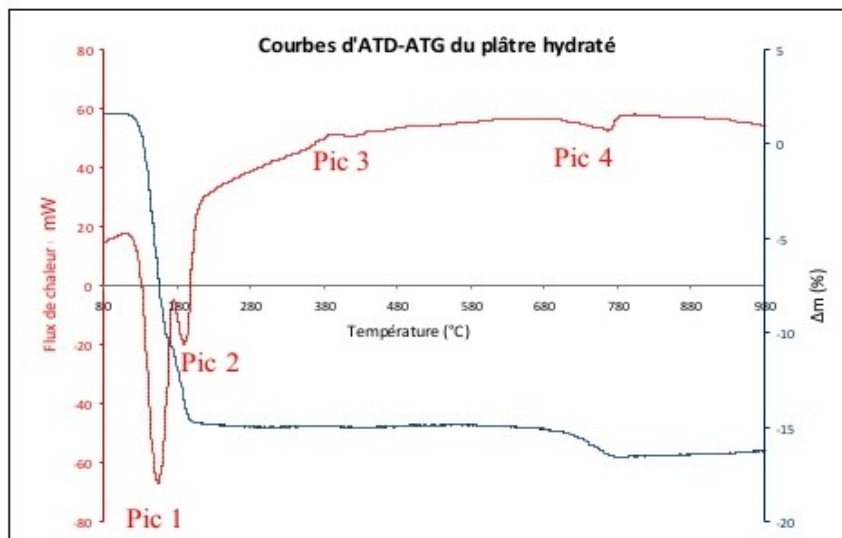
Entre 30 et 120 °C :	L'eau libre et une partie de l'eau adsorbée s'échappent du béton. L'eau non liée est complètement éliminée à 120°C.
Entre 130 et 170 °C :	Une double réaction endothermique peut avoir lieu correspondant à la décomposition du gypse $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.
Autour de 180 °C et jusqu'à environ 300 °C :	On a la première étape de la déshydratation. Il y a rupture du gel de ciment. La chaleur brise le gel de ciment et arrache des molécules d'eau aux silicates hydratés. L'eau liée chimiquement commence à s'échapper du béton.
A environ 250 et 370 °C ;,	On peut avoir de petits pics endothermiques indiquant des effets de décomposition et d'oxydation d'éléments métalliques (ferriques).
Entre 450 et 550°C :	Il y a décomposition de la portlandite en chaux libre : $\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$
Autour de 570 °C (573°C) :	Il y a transformation de structures du quartz α en quartz β , accompagnée d'un gonflement
Entre 600 et 700 °C :	Il y a décomposition des phases de C-S-H et formation de β - C_2S . C'est la seconde étape de la déshydratation des silicates de calcium hydratés qui produit une nouvelle forme de silicates bicalciques.
Entre 700 et 900 °C :	Il y a décomposition du carbonate de calcium. Le calcaire se décompose autour de 800°C en $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$, réaction fortement endothermique qui libère du gaz carbonique.
A dessus de 1300-1400 °C :	Le béton passe à l'état de boue

2.4..2 .1 2-Etude d'un plâtre industriel

Plâtre hydraté : $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Déshydratation en 2 étapes : -3/2 moles d'eau puis -1/2 mole d'eau

Impuretés : CaCO_3 , CaSO_4



2.5 La calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La DSC mesure les variations d'enthalpie dans un matériau suite à l'évolution de ses propriétés chimiques et physiques en fonction de la température ou du temps.

Très rapide, sensible et facile à utiliser, cette méthode vous permet d'identifier et de caractériser les matériaux.

- L'allure des courbes est analogue à celles des courbes d'ATD. Les appareils sont très sensibles et permettent d'étudier de faibles quantités de manière (10 à 20mg).
- Les applications sont celles de L'ATD mais les mesures sont quantitatives. La DSC permet également la détermination des données cinétiques et la mesure et **les chaleurs spécifiques**

2.5.1 Principe

2.5.2 Application: Mesure de la chaleur d'hydratation des ciments par calorimétrie NF P15 – 436 semi – adiabatique (dite méthode du calorimètre de Langavant).

La présence norme a pour objet de spécifier la méthode de mesure de la chaleur d'hydratation des ciments par calorimétrie semi – adiabatique, dite méthode du calorimètre de Langavant. L'essai a pour but la mesure continue de la chaleur d'hydratation des ciments au cours des premiers jours. La quantité de chaleur s'exprime en joules par grammes de ciment.

- **Domaine d'application**

La présence norme s'applique à tous les liants hydrauliques quelle que soit leur composition chimique, à l'exception des ciments prompts.

- **Principe**

La méthode du calorimètre de Langavant consiste à introduire une éprouvette de mortier, dès la gâchée, dans un vase de Dewar afin de déterminer d'après l'évolution de la température la quantité de chaleur dégagée. A une échéance donnée, la chaleur d'hydratation du ciment contenu dans l'éprouvette est égale à la somme de la chaleur accumulée dans le vase de Dewar et de la chaleur dissipée vers le milieu ambiant depuis l'instant initial. L'échauffement du mortier, fonction principalement de la nature du ciment, est généralement compris entre 10°C et 50°C.

Calorimètres quasi adiabatiques pour bétons

Cet essai permet d'estimer la chaleur dégagée par l'hydratation du ciment contenu dans une éprouvette de béton.

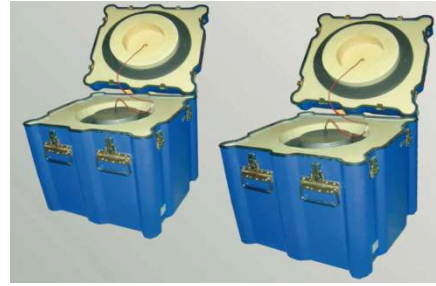


Figure ...

Le calorimètre QAB est constitué d'un caisson à double paroi (externe en PVC, interne en polyester armé de fibres de verre) remplie par un isolant (mousse de polyuréthane) d'environ 14 cm d'épaisseur. Le logement central reçoit une enveloppe cylindrique en acier en deux parties dans laquelle l'éprouvette cylindrique de béton ($\text{Ø}16 \times 32 \text{ cm}$), dans son moule en carton, est déposée après sa fabrication.

Deux calorimètres identiques sont utilisés et placés dans une salle à température constante (20 °C pour un essai calorimétrique standard).

L'éprouvette de béton frais est déposée dans un premier calorimètre. Une éprouvette témoin (en béton vieux de plus de 3 mois) est déposée dans le deuxième. On suppose que la capacité thermique de l'éprouvette témoin est proche de celle de l'éprouvette testée. Chaque calorimètre est étalonné et ils doivent présenter des caractéristiques assez proches. La chaîne de mesure des températures est étalonnée. L'essai consiste alors à enregistrer, à intervalles réguliers (10 à 15 min), les températures internes des deux calorimètres ainsi que la température externe mesurée entre les calorimètres, pour contrôler la régulation de la salle.

Dans le calorimètre QAB, une partie de la chaleur dégagée par l'hydratation du ciment augmente la température de l'éprouvette, une autre partie augmente la température du calorimètre et une dernière partie est évacuée vers l'extérieur. Pour le calorimètre QAB, ceci s'exprime de la façon suivante :

$$q(t) = C_{\text{tot}} (\theta(t) - \theta(0)) + \int_0^t (a + b \theta(u)) \theta(u) du$$

$q(t)$ [J] : dégagement de chaleur à l'instant t

$-\theta(t)$ [°C ou K] = $T_{\text{béton}} - T_{\text{témoin}}$: écart de température entre l'éprouvette de béton frais et l'éprouvette témoin en béton durci à l'instant t

–Tadia [K] : échauffement du béton en conditions adiabatiques

– α [J/h/°C] : coefficient de conduction thermique. Il est fonction de l'écart entre la température à cœur du calorimètre actif et celle du calorimètre témoin selon l'expression :

$\alpha = a + b \theta$. Les coefficients a et b sont obtenus par étalonnage.