

**CENTRE ORSTOM  
DE  
YAOUNDÉ**

**RECUEIL DE TECHNIQUES  
A L'USAGE DU PERSONNEL DE LABORATOIRES**

---

**par C. N'GANDJUI**

Adjoint au Chef du Laboratoire  
de Chimie et de Physique des Sols

R E C U E I L      D E      T E C H N I Q U E S .

A L'USAGE DU PERSONNEL

DE LABORATOIRES

---

par

C. N'GANDJUI

Adjoint au Chef du Laboratoire  
de Chimie et de Physique des Sols

PREMIERE PARTIE

## RECUEIL DE TECHNIQUES

### E R R A T A

- page 4 ligne 11 : au lieu de insoble, lire insoluble
- page 8 acide nitrique : au lieu de se clore, lire se colore
- page 10 ligne 10 : au lieu de propriété irréprochable, lire propriété irréprochable
- page 23 ligne 5 : au lieu de dégagement de vahleur, lire dégagement de chaleur
- page 27 ligne 16 : au lieu de modicipé du prix, lire modicité du prix
- page 33 ligne 21 : au lieu de préparée en dissolsant, lire préparée en dissolvant
- page 38 ligne 26 : au lieu de jusqu'au viage vert, lire jusqu'à virage au vert
- page 41 ligne 17 : au lieu de volume d'une même gazeuse, lire volume d'une même masse gazeuse
- page 47 ligne 23 : au lieu de on boucle à l'émeri, lire on bouche à l'émeri
- page 48 ligne 23 : au lieu de phénolphtalérine, lire phénolphtaléine
- page 49 ligne 24 : au lieu de ammoniac libiré, lire ammoniac libéré
- page 53 ligne 15 : au lieu de Sörens en a proposé, lire Sörsen a proposé
- page 62 ligne 7 : au lieu de acide chloridrique, lire acide chlorhydrique
- page 64 ligne 2 : au lieu de nécessite des caulculs, lire nécessite des calculs
- page 67 ligne 11 : au lieu de contenu de chacun d'eaux, lire contenu de chacun d'eux.

## TABLE DE MATIERES

-----

Avant-propos .....	1
Tableau des masses atomiques .....	2
Liste des abréviations .....	3 à 5
Caractéristiques des bases et acides courants	5 à 9
Recommandations préliminaires .....	10 à 19
Préparation de mélanges .....	20 à 23
Humidité et perte au feu .....	24 à 27
Dosage du carbone .....	28 à 31
Dosage de l'azote total .....	32 à 40
Dosage des Carbonates .....	41 à 46
Dosage du phosphore total .....	47 à 51
Détermination du pH .....	52 à 72
Bibliographie Sommaire .....	73
Appendice .....	I à XIX

## AVANT -- PROPOS

Ce recueil a pour objet essentiel, non d'étaler toutes les pratiques susceptibles d'être rencontrées dans un laboratoire de chimie (ce qui n'est d'ailleurs pas possible) et d'y être exercées, mais d'initier les aides-techniques et les assistants à quelques pratiques assez courantes et en particulier d'attirer leur attention sur des points précis : tenue du matériel, de la verrerie, manipulation des produits, précautions à prendre pour les dosages, connaissance élémentaire de quelques processus réactionnels parmi tant d'autres en usage, etc.

Il importe donc que chacun fasse de son mieux pour appliquer les quelques consignes contenues dans le chapitre "Recommandations préliminaires" et respecter les instructions données pour la réalisation de tel ou tel dosage. Ce n'est qu'en se soumettant sans réserve et de façon réfléchie à ces préceptes communs à tout laboratoire que chacun de nous apportera une contribution efficace et fructueuse, aussi modeste soit-elle, au noble objectif qu'on se propose d'atteindre.

MASSES ATOMIQUES DES ELEMENTS

N O M	Symbole	Masse Atomi- mique	N O M	Symbole	Masse Atomi- mique
ACTINIUM	Ac	227	LITHIUM	Li	6,940
ALUMINIUM	Al	26,97	MAGNESIUM	Mg	24,32
ANTIMOINE	Sb	121,76	MANGANESE	Mn	54,93
ARGENT	Ag	107,880	MERCURE	Hg	200,61
ARGON	A	39,944	MOLYBDENE	Mo	95,95
ARSENIC	As	74,91	NEON	Ne	20,183
AZOTE	N	14,008	NICKEL	Ni	58,69
BARYUM	Ba	137,36	OR	Au	197,2
BISMUTH	Bi	209,00	OSMIUM	Os	190,2
BORE	B	10,82	OXYGENE	O	16
BROME	Br	79,916	PALLADIUM	Pd	106,7
CADMIUM	Cd	112,41	PHOSPHORE	P	30,974
CALCIUM	Ca	40,08	PLATINE	Pt	195,23
CARBONE	C	12,010	PLOMB	Pb	207,21
CELTIUM	voir	Hafnium	POTASSIUM	K	39,100
CERIUM	Ce	140,13	RADIUM	Ra	226,05
CESIUM	Cs	132,91	RADON	Rn	222
CHLORE	Cl	35,457	SELENIUM	Se	78,96
CHROME	Cr	52,01	SILICIUM	Si	28,09
COBALT	Co	58,94	SODIUM	Na	22,997
CUIVRE	Cu	63,542	SOUFRE	S	32,066
ETAÏN	Sn	118,70	STRONTIUM	Sr	87,63
FER	Fe	55,85	TITANE	Ti	47,90
FLUOR	F	19,00	TUNGSTENE	W	183,92
HAFNIUM	Ft	178,6	URANIUM	U	238,07
HELIUM	He	4,003	VANADIUM	V	50,93
HYDROGENE	H	1,0080	WOLFRAM	voir	Tingstène
IODE	I	126,91	XENON	Xe	131,3
KRYPTON	Kr	83,80	ZINC	Zn	65,377
LANTHANE	La	138,92	ZIRCONIUM	Zr	91,22

LISTE DES ABREVIATIONS EMPLOYEES DANS CE RECUEIL

---

<u>ABREVIATIONS</u>	:	<u>SIGNIFICATIONS</u>
ac	:	acides minéraux
ac acét	:	acide acétique
ac ox	:	acide oxalique
acét	:	acétone
aig	:	aiguilles
alc	:	bases minérales (alcalis)
anil	:	aniline
b	:	blanc
bât	:	bâtonnets
bl	:	bleu
br	:	brun
bz	:	benzène
cc ou cm <sup>3</sup>	:	centimètre cube
ch	:	à chaud
cl	:	clair
colo	:	coloration, coloré, colorant
conc	:	concentré
cris	:	cristallin, cristallisé
D ou d	:	densité
ds	:	dans
déc	:	se décompose
dil	:	dilué
E	:	eau
Eb ou éb	:	température d'ébullition

ABREVIATIONS

SIGNIFICATIONS

entr.vap	:	entraînable à la vapeur d'eau
ét	:	alcool éthylique
éth	:	éther ordinaire
éth de pét	:	éther de pétrole
expl	:	explose
F	:	température de fusion
fr	:	à froid
glycér	:	glycérine
inc	:	incolore
ins	:	insoble
j	:	jaune
lam	:	lamelles
liq	:	liquide
M	:	masse moléculaire
mét	:	alcool méthylique
ml	:	millilitre
nitrobz	:	nitrobenzène
od	:	odeur
or	:	orange
org	:	organique
ox	:	oxydant, oxydation
ppté	:	précipité

---

<u>ABREVIATIONS</u>		<u>SIGNIFICATIONS</u>
prép	:	préparation
prop	:	propriété
ps	:	peu soluble
r	:	rouge
réd	:	réducteur, réduction
S ou s	:	soluble
sav	:	saveur
sec	:	secondaire
sol	:	solide
solv	:	solvant
subl	:	se sublime
surf	:	surfusion
tabl	:	tablettes
tert	:	tertiaire
tps	:	très peu soluble
ts	:	très soluble
vap	:	vapeur
ve	:	vert
v ou vi	:	violet
	:	peu différent de
	:	volatil
	:	donne, aboutit
	:	réaction réversible.

---

QUELQUES BASES COURANTES

: N O M :	: FORMULE :	: MASSE : MOLAIRE :	: COULEUR :	: OBSERVATIONS :
: AMMONIAQUE :	: $\text{NH}_4\text{OH}$ :	: 35,049 :	: inc :	: tSE, mét, ét ; : monobase faible, : volatile ; pK = 9,5 :
: Chaux éteinte : ou hydroxyde : de Ca :	: $\text{Ca}(\text{OH})_2$ :	: 74,096 :	: b :	: S.ac, glycé + : $\text{H}_2\text{O}$ ; dibase forte : $\text{pK}_1 = 12,6$ ; plus : sol à froid qu'à : chaud. :
: Potasse ou : Hydroxyde de : K :	: KOH :	: 56,108 :	: inc :	: S E III, monobase : très forte. :
: Soude ou hy- : droxyde de : Na :	: NaOH :	: 40,005 :	: inc :	: S E 107, monobase : très forte :

QUELQUES ACIDES COURANTS

NOM	FORMULE	M	C	OBSERVATIONS
Acétique	$\text{HOOC-CH}_3$	60,05	inc	Infiniment S E, ét, éth; liq od. piquante; éb 118°3, F 16°,6; industrie et thérapeutique.
Benzoïque	$\text{HOOC-C}_6\text{H}_5$	122,118		P.S. E froide; S E chaude, ét 46 à 15°, éth. 31 à 15°; aig ou lam subl. vers 100°; vap irritant nez et gorge; utilisé prép.certains colorants.
Borique	$\text{H}_3\text{BO}_3$	61,844	inc	S.E. 5, ét, glycé, forme des cristaux nacrés ou des aig:
Monobromacétique	$\text{HOOC-CH}_2\text{Br}$	138,960		t.S.E., ét; corrosif
Bromhydrique	HBr	80,924	inc	S. CS <sub>2</sub> , CHCl <sub>3</sub> ; t.S E 550 à 20°, se dissocie vers 700°
Bromique	$\text{H Br O}_3$	128,924	inc	t. S E (connu en solution); ac. fort.
Monochloracétique	$\text{HOOC-CH}_2\text{Cl}$	94,501		S E 614 à 30°; corrosif; crist F. 63°, éb. 189°,4, sert dans synthèse indigo.
Chlorhydrique	HCl	36,465	inc	t S E 460 à 20°; décomposition appréciable que vers 1800°, od. irritante.
Chlorique	$\text{HCl O}_3$	84,465	inc	S CH Cl <sub>3</sub> ; déc. si titre dépasse 40 %; acide fort, ox. énergétique.
Citrique crist.	$\text{HOOC-COH}(\text{CH}_2\text{-COOH})_2, \text{H}_2\text{O}$	210,140		S.E 73 à 20°; ét 76 à 15°; ps éth; sav. acide agréable; à 130°, il se déshydrate et fond anhydre à 155°

NOM	FORMULE	M	C	OBSERVATIONS
Fluorhydrique	HF	20,008	inc	P.S.éth,miscible à l'eau;très stable,pratiquement indécomposable par la chaleur.
Formique	HOOCH	46,026	inc	Infiniment s.E; s ét,éth;od,pi- quante; éb 100°,7;F 8°4,prop. réd.
Iodhydrique	HI	127,918	inc	t S E 425 à 10°; S ét, déc vers 180°
Iodique	HI <sub>3</sub>	175,918	inc	sol crist. t.S.E.;ps HNO <sub>3</sub> ;prop: ox ; à 170°, se déshydrate en donnant I <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .
MOLYBDIQUE	H <sub>2</sub> M <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> O	179,982	j	ts PO <sub>4</sub> H <sub>3</sub> , ac. ox. ; p S E, HNO <sub>3</sub> , S <sup>3</sup> alc., NH <sub>3</sub> .
Nitrique	HNO <sub>3</sub>	63,016	inc	S E, éth; éb. 86° en se décom- posant;se colore rapidement en jaune par décomposition par- tielle (libération de NO <sub>2</sub> ); prop.ox.,agent de nitration.
Oxalique crist	(COOH) <sub>2</sub> , 2H <sub>2</sub> O	126,068	inc	t S E ch. 120 à 90°,s ét,éth; F. vers 101°, 5 acide fort; anhydre il fond à 189°,5; se sublime à 160° prop.réd; aig; pK <sub>1</sub> =1,19; pK <sub>2</sub> =4,11
Perchlorique	HClO <sub>4</sub>	100,465	inc	S CHCl <sub>3</sub> ;bout sans décomposi- tion à 59° sous 56 mm Hg;en solution acqueuse, est aussi stable que H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> et se compor- te comme acide très fort;
Pyrophosphorique	H <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	177,980	b	tSE; F 61°, reste facilement en surf.;fixe lentement l'eau et se transforme en ac. or- thophosphorique; ionisation pK <sub>1</sub> =1; pK <sub>2</sub> =2; pK <sub>3</sub> =7; pK <sub>4</sub> =10

NOM	FORMULE	M	C	OBSERVATIONS
Phosphoreux	$H_3PO_3$	81,998	b	t S E, ét; diacide; une seule acidité forte; forme des cristaux inc.fondant à 74°.
Orthophosphorique	$H_3PO_4$	98,004	inc	liq.sirupeux, t S E; F.41°, 5 bout avec décomposition; triacide de $pK_1=2,2$ ; $pK_2=7,2$ et $pK_3=12,3$ ; sels alcalins S E
Métaphosphorique	$(HPO_3)_n$	79,982 n	b	Aspect vitreux; t S E; n=1,2,3,4,5,6 etc.
Sulfurique	$H_2SO_4$	98,076	inc	liq. huileux, miscible à l'eau; F. 10°; éb. vers 300° solv. org; od.spéciale désagréable ;
Trichloracétique	$HOOC-CCl_3$	163,399	inc	t S E 1200 à 25°; s ét, éth; vésicant; cristaux délicuescents
Carbonique	$H_2CO_3$	62,026	inc	SE; $pK_1=6,4$ ; $pK_2=10,2$ ; n'existe pas à l'état libre; on ne connaît que ses sels qui sont très nombreux.

RECOMMANDATIONS PRELIMINAIRES

-----  
Texte en grande partie emprunté à Mlle R. STRUBHART  
dans Traité pratique de Chimie Végétale  
-----

L'exactitude des résultats de dosage est fonction non seulement de la minutie de l'opérateur, mais aussi de la propriété du matériel employé et de l'ensemble du laboratoire en général. Dans un laboratoire poussiéreux, les dosages seront toujours susceptibles d'être entachés d'erreurs. Le matériel le plus précis ne donnera de résultats précis que s'il est constamment maintenu dans un état de propriété irréprochable.

Nous venons de voir que le matériel de laboratoire doit être d'une propriété impeccable. Disons quelques mots de la verrerie, matériel indispensable dans tout laboratoire en général et laboratoire de chimie en particulier.

I - UTILISATION DE LA VERRERIE

A - Verrerie non graduée.

Tubes à essai  : Lorsqu'on porte à l'ébullition le contenu d'un tube à essai, on dirige l'orifice vers le côté opposé à l'opérateur et aux assistants ; on l'incline et on commence par chauffer les couches supérieures du liquide en gagnant progressivement le fond du tube et tout en agitant pour éviter des surchauffes locales.

Entonnoirs  : L'ouverture d'angle d'un entonnoir doit être de 60° pour permettre une parfaite adhérence d'un filtre plat. Les filtres plissés conviennent aussi bien pour un entonnoir à 60° qu'à 45°. En analyse quantitative, la grandeur de l'entonnoir choisi et par voie de conséquence du filtre, dépend de la masse du précipité et non de la quantité de la solution à filtrer. En aucune façon, les solutions alcalines, ~~les solutions alcalines~~, les solutions de permanganate de potassium, d'iode, de bichromate de potassium ne sont filtrées sur du filtre en papier. Il faut employer un creuset en verre fritté G3 ou un filtre garni d'amiante.

Ampoules à décanter : Il est nécessaire lorsqu'on utilise une ampoule à décanter, de graisser légèrement le robinet et d'attacher le bouchon à l'ampoule. Lorsqu'on emploie des solvants très volatils (éther, éther de pétrole, sulfure de carbone, trichloréthylène, chloroforme, etc) on doit, après chaque agitation, retourner l'ampoule et ouvrir très doucement le robinet afin de chasser les vapeurs de solvant et d'empêcher ainsi que le bouchon ne saute par la suite. L'ampoule étant remise sur son support, on aura soin de placer un récipient sous le robinet pour parer aux fuites éventuelles; on aura également intérêt à maintenir le robinet bien en place à l'aide d'un élastique.

Dessiccateurs : Avant de se servir d'un dessiccateur neuf, il faut nettoyer soigneusement les parties rodées avec un solvant (beuzène), puis les graisser. Si c'est un dessiccateur à vide, il faut s'assurer qu'il garde le vide pendant 48 heures au moins. Agents desséchants pour dessiccateur : les plus employés sont l'acide sulfurique, le chlorure de calcium, l'anhydrique phosphorique.

- L'acide sulfurique doit occuper le tiers environ de la partie inférieure du dessiccateur destinée à recevoir le desséchant. Un dessiccateur renfermant de l'acide sulfurique doit toujours être déplacé avec précaution pour éviter des projections d'acide sur la plaque de porcelaine du dessiccateur et sur les creusets qu'elle supporte. On aura cependant soin d'essuyer le fond des creusets ou des capsules avant de les mettre sur le plateau de la balance.
- L'anhydride phosphorique doit être étalé en mince couche d'un demi-centimètre d'épaisseur au maximum et renouvelé assez souvent car, par hydratation, il donne de l'acide phosphorique qui forme, en surface, une croûte isolant le reste d'anhydride et empêchant son action desséchante.
- Le chlorure de calcium doit aussi être changé assez souvent. On peut le récupérer en le desséchant à une température voulue. Lorsqu'on retire un récipient d'un dessiccateur (ou d'une cloche à vide) où il y a du vide, on commence par ouvrir doucement le robinet pour provoquer une lente rentrée d'air, puis on fait glisser le couvercle sur le bord du dessiccateur (ou de la cloche sur la dalle) et on a soin, en le posant, de ne pas mettre la partie rodée et graissée au contact de la paille.

Flacons : Les solutions se conservent dans des flacons ordinaire ou coloré ou dans des flacons en Pyrex. Les solutions sensibles à l'action de la lumière (solutions de permanganate de potassium, de potasse alcoolique, de nitrate d'argent, d'iode etc) doivent être conservées dans des flacons en verre coloré

et bouchés à l'émeri. Les liqueurs alcalines sont gardées dans des flacons munis d'un bouchon en caoutchouc ; les solutions acides, les solutions de sulfocyanure (thiocyanate) de potassium ou d'ammonium sont mis dans des flacons bouchés à l'émeri. Pour les solvants, il faut utiliser des flacons avec bouchon de liège.

Lorsqu'on veut introduire une solution titrée dans un flacon, il faut s'assurer qu'il est parfaitement propre et sec. Si le flacon renferme des traces d'humidité (cas très fréquent), on le rince plusieurs fois avec de petites quantités de solution titrée. Précaution à prendre même si le flacon paraît sec. Lorsqu'on effectue un prélèvement de solution titrée à la pipette, il faut que la pipette soit propre et bien sèche et pendant l'opération, on fera reposer le bouchon de verre ou de caoutchouc du flacon sur sa face supérieure et non sur celle en contact avec la solution titrée. S'il s'agit de remplir une burette, on tient le bouchon entre l'index et le majeur de la main droite.

Différentes sortes de verre : le verre ordinaire en particulier est attaqué par les alcalis. La force de l'attaque va en décroissant dans l'ordre suivant : soude, potasse, ammoniac, baryte. Les liqueurs alcalines doivent se garder dans les flacons en verre d'Iéna, en pyrex ou en verre Cavallier ; les liqueurs acides et l'eau bidistillée dans du verre pyrex.

B - Verrerie graduée : La verrerie jaugée de précision ne doit jamais être chauffée directement ou au bain-marie, ni être séchée à l'étuve, ni recevoir des liquides chauds.

Pipettes : Quand on effectue une mesure de volume à la pipette, on doit introduire cette dernière assez profondément dans la solution pour éviter les projections de liquide dans la bouche lors de l'aspiration.

On ne pipette jamais une liqueur titrée dans son flacon. Il faut prévoir deux béchers que l'on remplira de la solution étalon, le premier sert aux rinçages préalables de la pipette même si celle-ci était sèche primitivement ; le second servira aux prélèvements. Lorsqu'il s'agit de solution titrée ordinaire, les précautions sont moins rigoureuses ; dans ce cas, le même bécher peut servir à prélever les quantités de solution nécessaires aux rinçages de la pipette et à effectuer ensuite la prise d'essai prévue. On ne doit pas reverser dans le flacon les quantités de solution titrée restant dans la pipette, dans les béchers ou dans une burette.

On ne prélevera jamais à la pipette les solutions de cyanure de potassium. Il ne faut jamais souffler dans une pipette lors d'un prélèvement.

Lorsqu'on dilue une solution titrée (N à N/10 par exemple), il faut toujours, pour prélever le volume de solution à diluer, employer une pipette et non une fiole jaugée, sauf si le volume à diluer est déjà très grand (plus de 100 ml par exemple).

Burettes : Avant d'introduire une solution titrée dans une burette, il faut toujours s'assurer qu'elle est parfaitement sèche ; sinon, la rincer trois à quatre fois avec de petites quantités de solution titrée avant de la garnier. La burette doit être verticale pour permettre une lecture correcte.

Avant d'effectuer une titration, il faut amorcer la burette et vérifier qu'il ne reste pas de bulles d'air dans le conduit d'écoulement.

Périodiquement, on doit vérifier l'étanchéité des robinets de la burette. A cet effet, la burette est remplie de solution titrée jusqu'au trait zéro et le robinet est fermé sans pression. On laisse une demi-heure et on repère le niveau du ménisque. Si celui-ci a baissé, il faudra nettoyer les parties rodées au beuzène, les laisser sécher et les examiner ; le rodage doit être parfaitement et uniformément dépoli. S'il présente une plage polie, il doit être refait. Si le robinet fuit en dépit d'un rodage bien dépoli, il convient de le remplacer.

Il ne faut jamais laisser séjourner de solution dans une burette et plus particulièrement les solutions alcalines qui sont généralement la cause du grippage des robinets.

Lorsque le conduit de la pointe de la burette est obstrué (graisse de robinet, particules solides), on plonge l'extrémité effilée de la burette dans un solvant (cas de la graisse de robinet) ou dans un bécher renfermant de l'eau et on aspire à la trompe à eau à l'autre extrémité.

Fioles jaugées : Ne jamais laisser séjourner une liqueur alcaline dans une fiole jaugée. Lorsqu'on agite une fiole jaugée, surtout si elle est d'assez grande capacité (500 ml et plus), on doit la boucher et la retourner plusieurs fois en maintenant d'une main la partie renflée et en appuyant le bouchon sur la paume de l'autre main, afin d'éviter que la fiole ne se sectionne au niveau du trait de jauge.

## II - NETTOYAGE DE LA VERRERIE

Aucune opération chimique ne doit être effectuée dans des appareils de propreté douteuse si l'on veut pouvoir affirmer l'exactitude des résultats de tout dosage. La verrerie utilisée doit être nettoyée avec le plus grand soin et différemment suivant le matériel envisagé.

A - Verrerie non graduée : Si le nettoyage ne peut se faire immédiatement, la verrerie sera rincée grossièrement puis remplie d'eau ou abandonnée dans un récipient rempli d'eau distillée.

Lorsque la verrerie n'est pas très sale, on la lave abondamment à l'eau de robinet froide ou chaude de préférence et on la rince à l'eau distillée.

Si la verrerie est fortement souillée ou si des particules de substances adhèrent aux parois, on ajoute à l'eau de lavage des produits chimiques tels que du carbonate de sodium, de la lessive de soude, de l'acide sulfurique, de l'acide fluorhydrique dilué, etc. Si les particules adhérentes sont très difficiles à détacher, on introduit dans l'appareil un peu de sable, un peu d'eau et on agite ; ou si possible, on frotte la paroi avec un goupillon (tubes à essais, etc.). Ne jamais utiliser du sable pour la verrerie rodée : boîte à taro, erlenmeyer bouchant à l'émeri, soxhlet, etc. Dans ce cas, employer de la sciure ou du papier (papier journal, chutes de papier filtre, papier joseph).

Le nettoyage des récipients ayant contenu des corps gras se fera soit avec de l'eau savonneuse, soit avec du carbonate de sodium ou de la soude, soit à l'aide d'un solvant variable suivant la nature de la matière grasse.

La verrerie tachée par de l'oxyde de manganèse sera traitée à l'aide d'acide chlorhydrique à 50 % qui dissout facilement l'oxyde.

Les creusets et les entonnoirs en verre fritté seront nettoyés mécaniquement (entraînement par un simple courant d'eau) ou chimiquement selon les cas.

Nettoyage mécanique :

a) Entonnoirs filtres  $G_1$  et  $G_2$  ; on fait passer l'eau à rebours du sens normal d'utilisation ; la trompe à vide n'est pas nécessaire.

b) Creusets de toutes porosités et entonnoirs filtres  $G_3$  et  $G_4$ . Les pores étant trop fins, il faut s'aider d'une trompe à eau pour faire passer la solution de lavage à rebours.

Nettoyage chimique : Le réactif employé varie suivant la nature du produit à éliminer.

Matières grasses : tétrachlorure de carbone

Albumines : ammoniaque ou acide chlorhydrique chauds

Matières organiques : mélange sulfochromique, sulfoperochlorique chauds, mélange sulfopermanganique.

Oxyde de cuivre : acide chlorhydrique chaud, chlorate de potassium.

Sulfate de barryum : acide sulfurique concentré chaud

Résidus de mercure : acide nitrique chaud

Chlorure d'argent : ammoniaque ou hyposulfite de sodium.

B - Verrerie graduée :

Elle doit toujours être nettoyée immédiatement après usage.

Pipettes : Elles sont simplement rincées à l'eau ordinaire puis à l'eau distillée et séchées.

Pour nettoyer une pipette grasse, on utilise le mélange sulfochromique. Pour ce faire, on aspire le réactif et, maintenant la pipette horizontale, on le répand sur toute la paroi interne et on le laisse s'écouler par le bout non effilé. On rince ensuite la pipette abondamment à l'eau ordinaire puis à l'eau distillée. Si la pipette est encore grasse, on recommence l'opération.

Pour sécher rapidement une pipette, on la rince avec un peu d'alcool, on y fait ensuite passer un courant d'air comprimé ou on l'adapte à la trompe à eau et on fait couler le robinet.

Burettes : Immédiatement après utilisation, la burette est vidée et rincée plusieurs fois à l'eau distillée.

Si une burette présente des traces de matières grasses qui retiennent des gouttes de solution, on y laissera séjourner du mélange sulfochromique pendant 30 minutes à 1 heure et on la rincera plusieurs fois à l'eau distillée. Si les traces grasses persistent, on les fera disparaître en introduisant dans la burette de l'alcool méthylique puis de l'acétone. Dans ce cas, le graissage du robinet est indispensable après le nettoyage. La burette nettoyée est immédiatement couverte d'un petit capuchon en verre et le robinet est maintenu ouvert pour laisser égoutter le liquide.

### Fioles jaugées, éprouvettes, etc.

Elles sont généralement rincées à l'eau ordinaire puis à l'eau distillée. Si nécessaire, on les nettoie au mélange sulfochromique, lave abondamment à l'eau ordinaire et finit par un rinçage à l'eau distillée.

### C - Réactifs de nettoyage

On utilise principalement les réactifs suivants : sulfochromique, sulfopermanganique et sulfonitrique.

#### Préparation :

##### 1°) Mélange sulfochromique :

On introduit dans un erlenmeyer, 250 ml d'acide sulfurique concentré ordinaire et on chauffe. Lorsqu'on a atteint 150° environ de température, on arrête le chauffage et on ajoute par petites quantités 40 grammes de bichromate de potassium préalablement pulvérisé au mortier. On bouche et laisse refroidir.

Le mélange sulfochromique doit être gardé dans un flacon bouché à l'émeri.

Utilisation : Le sulfochromique s'emploie toujours à froid pour la verrerie jaugée. Pour le nettoyage de la verrerie ordinaire, on peut le chauffer pour activer son action. Les flacons ayant contenu des corps réducteurs (alcools, sulfate ferreux, chlorure stanneux, etc) doivent être rincés à l'eau avant d'être nettoyés par le sulfochromique. Pour conserver toute son activité, le mélange sulfochromique ne doit pas être dilué et devra par conséquent n'être introduit que dans des récipients ne contenant pas d'eau.

## 2°) Mélange sulfopermanganique :

Il est surtout employé pour le nettoyage des creusets en verre fritté. On verse dans le creuset 4 à 5 ml d'acide sulfurique concentré ordinaire et on y ajoute avec précautions quelques cristaux de permanganate de potassium. On mélange, laisse quelques minutes en contact puis on fait passer à travers le filtre en s'aidant de la trompe à eau le mélange sulfopermanganique obtenu. Après avoir pris soin d'éliminer le mélange sulfopermanganique contenu dans la fiole à vide, on rince plusieurs fois le creuset à l'eau, puis à l'acide chlorhydrique et enfin plusieurs fois à l'eau distillées. Le sulfopermanganique ne doit pas séjourner dans les creusets ou la verrerie.

Pour certains travaux de biochimie, le nettoyage des creusets en verre fritté au mélange sulfochromique est à éviter car le verre retient des sels de chrome par absorption. On emploiera de préférence le mélange sulfonitrique.

## 3°) Mélange sulfonitrique :

Il est constitué par une partie d'acide sulfurique concentré et deux parties d'acide nitrique. Il convient au nettoyage des appareils à plaques filtrantes.

Remarques : - Avant la mise en utilisation d'un creuset en verre fritté qui n'a jamais servi, on le lavera à l'acide chlorhydrique chaud puis à l'eau pour éliminer la poudre de verre et la poussière contenues dans les pores.

- Les appareils à plaques filtrantes doivent être toujours nettoyés immédiatement après usage.

Salle de balances : Les balances doivent être à l'abri des courants d'air et de la lumière solaire directe. Elles doivent être posées sur une paillasse très stable, loin de toutes machines ou de tous moteurs susceptibles de provoquer des vibrations.

Dans la salle de balances, il faut éviter de conserver ou d'utiliser des acides ou de l'ammoniaque concentrés, des halogènes (chlore, brome, fluore, iode), et des appareils émettant de la vapeur d'eau (bain-marie, étuve de séchage). La balance sera toujours maintenue très propre. Le nettoyage se fera avec des pinceaux à poils de soie, des chiffons fins non pelucheux et des peaux de chamois très propres. Le pinceau est employé pour nettoyer les traverses, les étriers, les couteaux, l'échelle graduée que la peau de chamois ne peut pas atteindre.

### Prélèvements des liquides

Certains liquides ne présentent pratiquement pas de danger et on peut procéder au prélèvement par une pipette en aspirant avec la bouche. D'autres sont corrosifs ou émettent des vapeurs nocives pour les muqueuses. Il faut les prélever à la pipette en s'aidant pour l'aspiration d'appareils spéciaux (propipette par exemple). Ainsi, l'ammoniaque, l'acide chlorhydrique surtout concentrés, les solvants volatils (éther, benzène, trichloréthylène, etc...) lessive de soude ou de potasse, acide sulfurique, acide nitrique concentré ou peu dilué, ... ne doivent pas être pipetés en aspirant à la bouche.

Si on reçoit des projections d'acide dans la bouche ou sur la peau, il faudra neutraliser avec du bicarbonate (hydrogénocarbonate) de sodium.

### Graissage des parties rodées :

Les parties rodées : bords de cloche à vide, de dessiccateur, robinets de cloche à vide, de dessiccateurs, etc, doivent être soigneusement graissés.

La partie rodée est nettoyée avec un solvant (benzène ou alcool) et lorsqu'elle est bien sèche, on y étale une mince couche de graisse (vaseline, chandelle, graisse rhodorsil ou autres graisses spéciales pour rodages) suffisante pour assurer le jeu des deux parties l'une contre l'autre tout en laissant le rodage uniformément transparent.

Dans le cas d'un robinet de burette, le boisseau et la partie femelle sont nettoyés au solvant ; on étale une légère couche de graisse sur le boisseau, on l'introduit dans la partie femelle et on le tourne plusieurs fois de façon à enduire toute la surface rodée de cette partie de graisse. On retire le boisseau, on l'essuie avec du papier Joseph et on l'enduit de lubrifiant de sorte que les deux parties puissent jouer l'une dans l'autre.

### Dégrippage des parties rodées :

Pour dégripper les bouchons rodés émeri (flacons, erlenmeyers, ampoules à décanter, etc) il suffit généralement de chauffer uniformément le rodage avec la flamme d'une lampe à alcool (mais jamais avec la flamme d'un bec bunsen qui dégage trop de chaleur et provoque la cassure du verre). On peut aussi échauffer la partie externe femelle du rodage en la soumettant au frottement produit par une ficelle que l'on enroule autour et amène d'un mouvement de va et vient. Les rodages des appareils de

Soxhlet, de Kumagava, les couvercles de boîte à tare, etc., seront dégrippés par chauffage à la flamme comme précédemment ou mieux à l'aide de la solution de Kinzel ainsi composée :

glycérine	5 parties
hydrate de chloral	10 parties
eau	5 parties
acide chlorhydrique à 25 %	3 parties.

Le rodage sera si possible plongé en entier dans la solution de dégrippage ou sinon, on la versera sur le rebord supérieur du rodage pour qu'elle s'infilte dans les parties mâle et femelle. Si le dégrippage n'est pas obtenu avec cette solution, on peut tenter un autre essai en plongeant l'appareil dans un bain alcalin (soude ou potasse N à 2N) additionné d'un agent mouillant (Teepol, Tergitol, etc). Ce contact prolongé à une douce température aboutit aussi à d'heureux résultats.

Dans le cas particulier de robinets de burette, d'ampoules à décanter, d'ampoules à brome, on pourra utiliser la solution de dégrippage ou procéder comme suit : on place la burette horizontalement, la clef du robinet tournée vers la paillasse et les bords de la partie femelle reposant sur deux planchettes de bois suffisamment épaisses pour empêcher la clef de toucher la paillasse ; on applique sur l'extrémité aplatie du boisseau la section d'un morceau de bois assez allongé. Après s'être assuré que l'écartement des planchettes est suffisant pour laisser libre l'extrémité du boisseau, on donne, avec un marteau de petits coups secs sur le morceau de bois.

PREPARATION DE MELANGES

Au laboratoire, on a souvent besoin des mélanges de produits dans des proportions variables suivant l'utilisation. Or le commerce livre des produits à des concentrations qui ne sont pas toujours celles directement employées dans tous les cas ; d'autre part certains mélanges ne sont pas livrés par le commerce et il appartient aux utilisateurs de les confectionner eux-mêmes.

Ainsi, on peut procéder à des dilutions ou à des mélanges de produits dans des proportions définies selon les besoins.

Nous donnons ici quelques exemples de mélanges d'usage courant dans les laboratoires.

1 - Eau oxygénée : L'eau oxygénée est un oxydant très énergique. Le commerce la livre à des concentrations variant de 10 à 110 volumes. Un laboratoire qui en fait de grandes consommations à intérêt à se ravitailler en eau oxygénée de forte concentration (100 à 110 volumes par exemple) et de procéder à des dilutions à volonté.

Dans le tableau 1, il est donné le volume d'eau oxygénée à 110 volumes (33 %) qu'il faut ajouter à de l'eau distillée pour avoir un litre d'eau oxygénée à la concentration désirée.

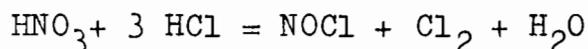
CONCENTRATIONS DESIREES					
110 vol	100 vol	90 vol	80 vol	70 vol	60 vol
33 %	30 %	27 %	24 %	21 %	18 %
Volume en ml d'H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> à 110 volumes nécessaire pour faire 1.000 ml de solution de concentration voulue					
1 000	910	820	730	640	545

CONCENTRATIONS DESIREES					
50 vol :	40 vol :	30 vol :	20 vol :	10 vol :	
15 % :	12 % :	9 % :	6 % :	3 % :	
Volume en ml d'H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> à 110 volumes nécessaire pour faire 1.000 ml de solution de concentration voulue					
455 :	365 :	275 :	185 :	90 :	

Tableau I. Préparation de solutions d'eau oxygénée à partir de l'eau oxygénée à 110 volumes.

2.- Alcool : Le tableau II page 22 indique la quantité d'eau à ajouter à un alcool de titre connu pour obtenir une solution alcoolique de titre inférieur.

3 - Eau régale est obtenue en mélangeant une partie d'acide nitrique pur avec trois parties d'acide chlorhydrique pur.



L'eau régale attaque les métaux précieux sur lesquels chacun des acides constitutifs pris isolément, n'a aucune action. Cette attaque conduit au chlorure du métal considéré, l'eau régale étant un chlorurant.

#### 4 - Solution à n % d'un produit dans l'eau

La réalisation d'une telle solution est différente suivant que le produit est un fluide ou un solide.

a) Le produit est un solide : on pèse un poids du produit égal à n grammes ; on l'introduit dans une fiole jaugée de 100 ml et on ajuste au trait de repère avec de l'eau distillée.

Remarque : S'il s'agit d'un produit peu soluble ou insoluble dans l'eau, on le dissout d'abord dans un autre produit pouvant le solubiliser et on complète ensuite avec de l'eau. C'est ainsi que pour préparer une solution d'iode, on dissout ce dernier dans une solution aqueuse d'iodure de potassium. On agite jusqu'à dissolution totale avant d'ajuster au repère avec de l'eau distillée.

Préparation de mélanges

Teneur en alcool des solutions diluées.	Teneur en alcool des solutions-mères à diluer.														
	96	95	90	85	80	75	70	65	60	55	50	45	40	35	30
	Volume en ml d'eau à ajouter à 100ml d'alcool pour obtenir une solution alcoolique de litre désiré.														
95	1.25														
90	7.7	6.4													
85	14.7	13.4	6.6												
80	22.4	21.0	13.8	6.8											
75	31.1	29.5	21.9	14.5	7.2										
70	40.8	39.2	31.1	23.1	15.3	7.6									
65	52.0	50.2	41.6	33.0	24.6	16.4	8.1								
60	64.9	63.0	53.6	44.4	35.4	26.4	17.3	8.7							
55	80.1	78.1	67.9	58.0	48.1	38.3	28.6	19.0	9.5						
50	98.1	96.0	84.7	73.9	63.1	52.4	41.8	31.3	20.8	10.3					
45	120.1	117.6	105.3	93.3	81.3	69.5	57.7	46.1	34.5	22.9	11.4				
40	147.2	144.5	130.8	117.3	104.0	90.8	77.6	64.5	51.5	38.4	25.5	12.7			
35	181.8	178.7	163.2	147.9	132.8	117.8	102.9	87.9	73.0	58.2	43.5	28.9	14.4		
30	227.7	224.1	206.2	188.5	171.0	153.6	136.2	119.0	102.7	84.3	67.4	50.4	33.5	16.7	
25	291.6	287.4	266.1	245.1	224.3	203.6	182.9	162.3	141.7	121.2	100.7	80.4	60.1	40.0	20.0
20	387.2	382.4	356.2	330.1	304.1	278.3	252.6	227.0	201.5	176.0	150.5	125.5	100.0	74.9	49.9
15	546.6	539.5	505.2	478.0	436.9	402.8	368.8	334.9	301.1	267.3	233.6	200.0	166.4	133.0	99.7

Tableau II: Préparation de solutions aqueuses d'alcool.

b) Le produit est un liquide : On mesure à la pipette ou à la burette  $n$  millilitres de produit qu'on introduit dans une fiole jaugée de 100 ml et on complète avec de l'eau distillée.

Note : Le mélange de certains produits solides ou liquides avec l'eau s'effectue avec un grand dégagement de chaleur (potasse, soude, acide sulfurique, acide nitrique, acide chlorhydrique concentrés).

Dans ce cas, il faut d'abord dissoudre le produit dans un bécher avec une quantité d'eau inférieure de 15 à 25 ml à celle qu'il faut pour amener le volume total à 100 ml. Laisser refroidir, introduire dans la fiole et compléter.

c) Le produit est un gaz : l'opération s'effectue en dissolvant  $n$  ml du gaz dans 100 ml d'eau. Une telle opération ne se réalise qu'avec des appareils spéciaux en tenant compte de la température et de la pression qui peut être plus ou moins poussée suivant que le gaz considéré est très ou peu soluble dans l'eau à la pression atmosphérique.

CONSIDERATIONS PRATIQUES. Au laboratoire, au lieu d'exprimer les dilutions en % du produit, on utilise des fractions telles que  $1/2$ ,  $1/3$ ,  $1/4$ ,  $1/5$ , etc. On comprend aisément que ces différentes fractions n'expriment que des pourcentages sous une forme réduite, c'est ainsi que :

$$1/2 = 50 \% ; \quad 1/3 = 33,33 \% ; \quad 1/4 = 25 \% \text{ et } 1/5 = 20 \% \text{ etc.}$$

Exemple : Supposons que l'on désire préparer 300 ml d'acide nitrique au  $1/5$ .

Pour savoir quel volume d'acide concentré il convient d'employer, il suffit de faire le rapport  $\frac{300}{5} = 60$  ; il faut prendre 60 ml d'acide concentré et y ajouter  $(300 - 60) = 240$  ml d'eau distillée.

S'il s'agissait de 300 ml de soude au  $1/5$ , on procéderait comme suit :  $\frac{300}{5} = 60$  ; mais ici, c'est 60 grammes de soude qu'il ne reste qu'à dissoudre dans l'eau de façon à avoir 300 ml de solution.

Certains mélanges se font avec contraction (eau-alcool par exemple) ; dans ce cas, si l'on désire un titre exact, la solution ne doit pas être employée dès la fin de sa préparation ; il convient donc d'attendre que l'effet de contraction ait cessé et on réajuste ensuite au trait de jauge.

## HUMIDITE ET FERTE AU FEU

=====

### A.- Dosage de l'humidité

Le dosage de l'humidité est une opération fréquemment utilisée, soit dans un but direct pour connaître la teneur en eau du sol dans un état particulier (ex : profil hydrique) soit comme intermédiaire pour ramener les résultats d'analyse à la terre séchée à 105 - 110°.

On dose généralement l'humidité par séchage d'un poids connu de terre dans un étuve bien ventilée à 105 - 110°.

G.J. BOUYOUCOS a mis au point une technique simple et rapide, ne nécessitant pas d'étuve, très commode lorsqu'on a besoin d'obtenir rapidement un résultat au laboratoire ou lorsqu'on veut opérer directement sur le terrain.

Dans la méthode de BOUYOUCOS, on entraîne l'humidité de la terre au moyen d'alcool (alcool méthylique, éthylique ou propylique) que l'on fait ensuite brûler pour évaporer l'eau entraînée et sécher la terre.

### Méthode par séchage à l'étuve à 105 - 110°

Dans une boîte à tare préalablement tarée, on pèse un poids P exactement connu de terre ; environ 5 grammes pour les terres séchées à l'air et tamisées à 2 mm, 25 à 50 grammes ou plus pour les terres très humides, prélevées au champ, dont l'échantillonnage est impossible en dehors de l'élimination des plus gros cailloux et des grosses racines et pour lesquelles il est difficile d'obtenir une prise d'essai bien représentative ; dans ce dernier cas, il convient d'ailleurs de faire le dosage en double ou en triple et de prendre la moyenne des résultats obtenus.

On porte la boîte ouverte contenant la prise d'essai et son couvercle à l'étuve à 105 - 110° pendant quatre à six heures si prise d'essai égale 5 g et vingt-quatre heures s'il s'agit de quantités plus grandes de terres plus humides. (Pour les unes nous laissons une nuit et pour les autres deux nuits à l'étuve). On bouche la boîte avec son couvercle, la retire de l'étuve, la laisse refroidir dans un dessiccateur et la pèse.

Expression des résultats : Lorsqu'on emploie la méthode par séchage à l'étuve, le taux d'humidité se déduit des pesées suivantes :

$$\text{Tare} = \text{Boîte à tare} + P$$

$$\text{Tare} = \text{Boîte à tare} + \text{terre séchée à l'air} + P'$$

$$\text{Tare} = \text{Boîte à tare} + \text{terre séchée à } 105-110^\circ + P''.$$

La teneur en eau en pour cent de la terre séchée à l'air est de :

$$H_2O \% = \frac{P'' - P'}{P - P'} \times 100 = h \text{ où } (P - P') = P$$

ou 
$$H_2O \% = \frac{P'' - P'}{P} \times 100$$

et en pour cent de la terre séchée à  $205 - 110^\circ$  est de :

$$H_2O \% = \frac{P'' - P'}{P - P''} \times 100 = H$$

Coefficient d'humidité K : C'est un facteur de correction permettant de ramener les résultats obtenus sur la terre séchée à l'air à ceux qu'on aurait eus en opérant sur la terre séchée à  $105-110^\circ$ . Le coefficient K est égal au rapport :

$$K = \frac{P - P'}{P - P''} = \frac{P}{P - P''}$$

où  $P - P' = P$  poids de terre séchée à l'air et

$P - P''$  le poids de la même quantité de terre après séchage à  $105-110^\circ$ .

#### B.- La perte au feu : détermination

Mode opératoire : On peut calculer la perte au feu à partir de la terre séchée à l'air ou à partir de la terre séchée à  $105-110^\circ$ . Elle est faite surtout sur la terre tamisée à 2 millimètres.

##### a) A partir de la terre séchée à l'air :

Dans une capsule en silice à fond plat préalablement tarée, on pèse un poids P de terre, environ 5 grammes comme pour le dosage de l'humidité. On l'étale régulièrement sur tout le fond et on porte au moufle.

b) A partir de la terre séchée à 105-110° :

On fait passer quantitativement la terre séchée de la boîte à tare dans une capsule en silice à fond plat préalablement tarée. Après l'avoir étalée régulièrement sur tout le fond de la capsule, on porte le tout au moufle. Qu'on parte de la terre séchée à l'air ou de la terre séchée à 105-110°, le moufle est porté à une température comprise entre 650 et 900°. Si la température est trop basse, l'élimination de l'eau combinée risque d'être incomplète et si elle est trop élevée, l'oxyde ferrique se transforme en magnétite ( $Fe_3O_4$  ou oxyde des battitures) et les silicates peuvent commencer à fondre. En effet, le silicate de potassium fond à 976°, celui de sodium vers 1027°, tous les autres fondant à des températures plus élevées. On calcine pendant trente minutes à 900°, on sort les capsules du moufle, les laisse refroidir jusqu'à la température ambiante dans un dessiccateur et on pèse.

Expression des résultats :

La perte au feu est calculée à partir des pesées suivantes :

$$\text{Tare} = \text{capsule} + P = \text{capsule} + (P' + P'')$$

$$\text{Tare} = \text{capsule} + \text{terre calcinée} + P''$$

où  $P' = P - P''$  est le poids de la terre séchée à 105-110°.

La perte au feu de la terre séchée à l'air est de :

$$f \% = \frac{P''' - P''}{P} \times 100 = \frac{P''' + P' - P}{P} \times 100$$

et en pour cent de la terre séchée à 105-110° de :

$$F \% = \frac{P''' + P' - P}{P'} \times 100 = \frac{P''' - P''}{P'} \times 100$$

Note pratique :

1°/ Cette note se rapporte à la détermination de l'humidité ou de la perte au feu de la terre séchée à l'air. Si  $P = 5$  g exactement, on aura :

a) Teneur en eau en pour cent de la terre séchée à l'air :

$$H_2O \% = \frac{P'' - P'}{P} \times 100 = \frac{P'' - P'}{5} \times 100 = (P'' - P') \times 20$$

posons  $P'' - P' = a$ , il vient :

$$H_2O \% = a \times 20$$



## DOSAGE DU CARBONE DES SOLS

-----

- 1° Principe : Le carbone des sols qui se trouve essentiellement sous forme organique peut se doser de deux manières : soit par voie sèche soit par voie humide.

Le dosage par voie sèche est analogue au dosage habituel du carbone dans les matières organiques par combustion dans un courant d'oxygène ou d'air. Il nécessite un appareillage spécial assez délicat et onéreux ; l'opération est longue et ne se prête pas aux dosages en série. C'est pourtant la seule méthode possible pour obtenir des résultats exacts et en particulier pour étalonner des méthodes plus rapides utilisant la voie humide.

Notre laboratoire n'étant, pour le moment, pas outillé pour des dosages par voie sèche et devant en même temps effectuer beaucoup de dosages en série, nous nous contenterons de développer la méthode de dosage par voie humide.

- 2° Méthode par voie humide d'après A. WALKLEY

a) Principe de la méthode : Elle est basée sur l'oxydation du carbone organique en gaz carbonique par le bichromate de potassium en milieu sulfurique. La réaction n'est pas complète mais la proportion du carbone oxydé est sensiblement constante, 77 % en général, ce qui permet d'utiliser un facteur de correction pourvu que l'on opère toujours de la même façon ; pour obtenir plus de précision, il est nécessaire de déterminer le facteur de correction pour chaque type de sol en effectuant quelques dosages par voie sèche.

La technique est simple, rapide et se prête bien au travail en série. Elle a en outre l'avantage de ne pas oxyder le carbone du graphite, du charbon, du charbon de bois, ce qui peut être intéressant en particulier pour les analyses de sols défrichés par abattage et brûlage.

- 3° Réactifs :

1) Solution de bichromate de potassium N/2 soit 0,5 N .  
Masse moléculaire de  $K_2 Cr_2O_7 = 294,21$

Une solution molaire de bichromate correspond à une solution 6 fois normale ; donc pour une solution demi-normale (N/2), il faut prendre 1/12 de la masse moléculaire, soit

$$294,21/12 = 24,5175$$

Peser exactement 24,517 g de bichromate de potassium pur pour analyses, dissoudre avec environ 500 cc d'eau distillée dans une fiole de 1000 cc. Après dissolution complète, ajuster au trait de jauge, agiter pour homogénéiser.

- 2) Acide sulfurique pur pour analyses de densité 1,84
- 3) Solution de sulfate ferreux N/2 soit 0,5 N

On part du sel de Mohr qui est du sulfate ferreux et d'ammonium  $\text{FeSO}_4 (\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  de masse moléculaire 392,16.

Peser exactement 196,08g de produit pur pour analyses, les introduire dans un bécher de 1000 cc avec environ 500 cc d'eau distillée et 5 cc d'acide sulfurique pur plus une pincée de bicarbonate de sodium ; après dissolution, transvaser dans une fiole jaugée de 1000 cc. Rincer bien le bécher et ajouter l'eau de rinçage dans la fiole. Compléter ensuite au trait de jauge et agiter.

4) Acide ortho-phosphorique à 60° Bé d 1,71 ou Fluorure de sodium technique en poudre. En ajoutant l'un ou l'autre de ces deux derniers réactifs, on rend la fin de la réaction plus sensible.

5) Solution de diphenylsulfonate de sodium à 0,05 % dans l'eau comme indicateur, ou une solution sulfurique de diphenylamine à 0,5 %.

4° Mode opératoire : On introduit dans un erlenmeyer de 500 ou 600 cc un poids Pg de terre séchée à l'étuve à 105-110° pendant une nuit et passée au tamis AFNOR 24. On ajoute à la burette 20 cc de bichromate de potassium 0,5 N et 20 cc d'acide sulfurique pur de densité 1,84 à l'éprouvette. On agite pendant une minute et on laisse au repos pendant 30 minutes sur un carton d'amiante ou sur une planche de bois, mais jamais sur les carreaux de la paillasse. On ajoute ensuite 200 cc d'eau distillée, puis 10 cc d'acide phosphorique densité 1,71 ou environ 5 g de fluorure de sodium et 1 cc de solution de diphenylamine.

On titre l'excès de bichromate avec la solution de sel de Mohr 0,5 N jusqu'à visage du bleu au vert. Si on emploie moins de 4 cc de sel de Mohr, on recommence le dosage en prenant moins de terre.

On peut aussi, après avoir ajouté l'acide phosphorique ou le fluorure de sodium, mettre à la burette 10 cc de solution titrée de sel de Mohr, 1 cc de diphenylamine et titrer l'excès de sel de Mohr par le bichromate 0,5 N jusqu'à visage du vert au bleu. Si on emploie plus de 8 cc de la solution de bichromate, il faut refaire le dosage avec moins de terre.

Remarques :

1° Faire toujours un ou deux témoins avec le bichromate seul et traiter exactement comme les terres.

2° Le chlore réduit quantitativement le bichromate et pour les sols contenant des chlorures, il y a lieu de corriger le pourcentage de carbone trouvé de 1/12 du pourcentage de chlore dosé ( $C = 4Cl$ ). On peut aussi éliminer l'effet du chlore en utilisant de l'acide sulfurique concentré contenant du sulfate d'argent pour le précipiter (25g par litre suffisent tant que le rapport chlore/carbone est inférieur à 1).

3° Les nitrates et le bioxyde de manganèse ne gênent pas tant qu'ils n'existent qu'en quantités inférieures respectivement à 5 % et à 3 ou 4 fois celle du carbone ; de même les carbonates ne gênent pas jusqu'à 50 %.

5° Expression des résultats : L'oxydation du carbone par le bichromate de potassium se fait suivant la réaction :

$$K_2Cr_2O_7 + 3/2C + 4 H_2SO_4 \longrightarrow K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 3/2CO_2 + 4 H_2O$$

1 cc d'une solution de bichromate renfermant une mole de produit par litre donc 6 fois normale, oxyde suivant la réaction ci-dessus.

$$12 \times 3/2 = 18 \text{ mg de carbone.}$$

Or pour ce dosage, on emploie le bichromate 0,5 N et 1 cc de cette solution oxyde  $18/(6 \times 2) = 1,5$  mg de carbone.

Comme le taux d'oxydation du carbone du sol par le bichromate est d'environ 77 %, 1 cc de bichromate 0,5 N correspond à :

$$\frac{1,5 \times 100}{77} = 1,9480 \approx 1,95 \text{ mg de C soit } 0,00195 \text{ g de C}$$

ou 1 cc de bichromate 0,5 N correspond à 0,00195 g de carbone.

Soit P le poids en grammes de la prise d'essai

n le nombre de cc de bichromate 0,5 N

n' le nombre de cc de sel de Mohr 0,5 N

utilisé pour réduire l'excès de bichromate

n - n' = N représente le nombre de cc de bichromate 0,5 N ayant servi à l'oxydation du carbone de la prise d'essai

$$C \% = \frac{N \times 0,00195}{P} \times 1000 = \frac{N}{P} \times 1,95$$

couramment, nous prenons P = 1g alors

$$C \% = N \times 1,95$$

Pour les sols riches en carbone, on peut prendre 0,5 ou 0,2 g

Pour une prise de 0,5 g

$$C \% = \frac{N}{0,5} \times 1,95 = N \times 3,90$$

Pour une prise de 0,2 g

$$C \text{ ‰} = \frac{N}{0,2} \times 1,95 = N \times 9,75$$

6° Exemple numérique : Supposons qu'au cours d'un dosage, on ait employé :

$n = 30$  ml de bichromate

$n' = 18,10$  ml de sel de Mohr

$n - n' = N = 30 - 18,10 = 11,90$  ml

$$C \text{ ‰} = \frac{N}{P} \times 0,00195 \times 1000 = \frac{N}{P} \times 1,95$$

Remplaçons N par sa valeur ; il vient

$$C \text{ ‰} = \frac{11,90 \times 1,95}{P}$$

a)  $P = 1$  g :  $C \text{ ‰} = 11,90 \times 1,95 = 23,2$

b)  $P = 0,5$  g :  $C \text{ ‰} = \frac{11,90 \times 1,95}{0,5} = 46,4$

c)  $P = 0,2$  g :  $C \text{ ‰} = \frac{11,90 \times 1,95}{0,2} = 116,0$

DOSAGE DE L'AZOTE TOTAL DES SOLS  
METHODE DE KJELDAHL

-----

A Principe : On minéralise la matière organique de façon à amener tout l'azote présent à l'état de sulfate d'ammonium. L'ammoniac est ensuite déplacé par distillation après alcalinisation de la solution. Les vapeurs ammoniacales qui passent avec la vapeur d'eau sont recueillies dans un volume connu (en excès) d'une solution acide titrée. L'excès d'acide est dosé en retour par une solution alcaline de même titre et on en déduit la quantité d'acide fixée par l'ammoniac et par conséquent l'azote de la prise d'essai.

B - Réactifs nécessaires

1° Catalyseurs : on peut employer l'un ou l'autre des mélanges finement broyés et homogènes des catalyseurs suivants :

- a) Catalyseur de Pregl constitué par :  
1 partie de sulfate de cuivre cristallisé  
1 partie de sulfate de potassium cristallisé
- b) Catalyseur de Boivin constitué par :  
1 partie de sulfate de cuivre cristallisé  
1 partie de sulfate de potassium cristallisé  
1 partie d'oxyde mercurique (HgO)

L'oxyde mercurique est préparé à partir du  $HgCl_2$  qu'on traite par NaOH ou KOH et qu'on lave jusqu'à élimination totale des chlorures et on fait sécher.

- c) Catalyseur au sélénium constitué par :  
1 partie de sulfate de cuivre cristallisé  
1 partie de sulfate de potassium cristallisé  
0,2 partie de sélénium

Ce dernier catalyseur permet d'abréger de façon sensible la durée de l'attaque. Par centimètre cube d'acide sulfurique concentré pur utilisé pour la minéralisation, il faut :

0,2 g du catalyseur de Pregl  
0,3 g du catalyseur de Boivin  
0,2 g du catalyseur au sélénium

2° Réactif de Tashiro : Il est composé de deux solutions mélangées à volumes égaux au moment de l'emploi. Le mélange est mis dans un flacon en verre coloré et doit être renouvelé tous les huit jours.

- Solution A : solution alcoolique de rouge de méthyle à 0,2 % (alcool à 95°)
- Solution B : solution à 0,1 % de bleu de méthylène dans l'alcool à 95°

au moment de l'emploi, mélanger 50 cc de A et 50 cc de B et vérifier que le mélange est violet en milieu acide, gris à pH7 et vert au-dessus du pH7.

3° Acide chlorhydrique N/50 soit 0,02 N

Masse moléculaire : 36,5

Partir de la solution d'acide N/10 préparée comme indiqué au dosage du phosphore total. On prélève 200 cc d'acide N/10 qu'on introduit dans une fiole de 1.000 cc ; on complète avec de l'eau distillée et on agite pour homogénéiser.

4° Solution de soude N/50 soit 0,02 N

NaOH masse moléculaire : 40,00

Partir de solution de soude N/10 préparée en dissolvant dans une fiole jaugée de 1.000 cc, 4 g de soude caustique RP en pastilles pour analyses avec 200 à 250 cc d'eau distillée. Agiter ; après dissolution complète et refroidissement, ajuster au trait de jauge et homogénéiser par agitation.

Prelever ensuite 200 cc qu'on introduit dans une fiole de 1.000 cc, compléter au trait de jauge et agiter.

N.B. Les solutions 3 et 4 doivent être vérifiées l'une par rapport à l'autre ; en plus la solution 3 doit être vérifiée par rapport à une solution étalon de carbonate de sodium. La solution d'HCl N/50 peut être vérifiée également par une solution de nitrate d'argent N/50 en employant la méthode de Mohr ou de Charpentier-Volhard.

La solution étalon basique de carbonate de sodium est préparée à partir du carbonate de sodium RP anhydre pour analyses de PM = 106,00. Pour préparer une solution N/10, peser exactement au milligramme près 5,3 g de carbonate de Na ayant préalablement séjourné une nuit dans un dessiccateur à CaCl<sub>2</sub>. Dissoudre avec environ 300 à 400 cc d'eau distillée dans un bécher de 600 cc. Après dissolution complète, transvaser dans une fiole jaugée de 1.000 cc ; l'eau de rinçage est ajoutée dans la fiole, on complète au trait de jauge, agite pour homogénéisation et transvase dans un flacon jaune à fermeture hermétique.

La préparation de la solution de carbonate de Na N/50 se fait comme pour les solutions 3 et 4.

5° Acide phénol-sulfonique : on dissout en remuant, 5 g de phénol pur dans 20 cc d'acide sulfurique pur de densité 1,83 (65 - 66° Baumé) et on laisse refroidir.

6° Lessive de soude à 36° Bé : 400 g de NaOH RP en pastilles pour faire 1.000 cc de solution.

7° Lessive de soude hyposulfitée : dans le cas où c'est le catalyseur de Boivin qui est souvent employé, on peut préparer directement une lessive de soude hyposulfitée ayant la composition suivante :

Soude caustique pure pour analyses en pastille	400 g
Hyposulfite de sodium pur pour analyses	50 g
eau q. s. p.	1000 cc.

## C - Technique

### 1° Attaque de la substance à analyser.

Deux cas sont à considérer suivant que l'on se trouve en présence ou en l'absence de nitrates.

a) Cas de l'absence de nitrates : c'est le cas le plus courant pour les sols tropicaux.

Dans un matras de 300 cc, on introduit 5 g de terre séchée à l'air et finement broyée, 4 à 6 g de catalyseur au sélénium, on assure un mélange intime et on ajoute 20 à 30 cc d'acide sulfurique pur concentré et on agite. Le matras est ensuite placé sur la rampe de minéralisation. On chauffe modérément pendant les 20 à 30 premières minutes en agitant de temps en temps. On augmente ensuite le chauffage jusqu'à ébullition de l'acide. Au départ, la solution est noire : elle

devient petit à petit claire et enfin blanc jaunâtre. Cette coloration atteinte, on poursuit encore le chauffage pendant environ une heure. Après refroidissement, mettre avec précaution un peu d'eau (15 à 20 cc) dans le matras. Laisser refroidir en agitant de temps en temps. Transvaser dans une fiole jaugée de 100 cc ajouter l'eau de rinçage du matras dans la fiole. Laisser refroidir et compléter au trait de jauge ; bien agiter pour homogénéiser. La solution est prête pour le dosage.

b) cas de présence de nitrates: on emploie la technique JODLBAUER. Lorsque l'échantillon renferme des nitrates en proportions notables, l'attaque selon Kjeldahl ne convient plus car elle conduit à des pertes importantes par départ d'acide nitrique ou d'azote. Il est alors nécessaire d'introduire dans le mélange d'attaque une substance (phénol, acide salicylique, acide phénolsulfonique) susceptible de réagir avec l'ion nitrique pour donner un dérivé que l'on réduit ensuite et qui se laisse détruire sans perte d'azote.

On introduit dans le matras 5 g de terre, 20 à 30 cc d'acide sulfurique pur de densité 1,83, puis 2 à 3 cc d'acide phénolsulfonique, agite et laisse au repos pendant environ une heure. Si la dissolution n'est pas complète au bout de ce temps, on chauffe légèrement au bain-marie en agitant.

On ajoute alors 2 g de poudre de zinc et on laisse la réduction se faire d'elle-même pendant deux heures en agitant de temps en temps.

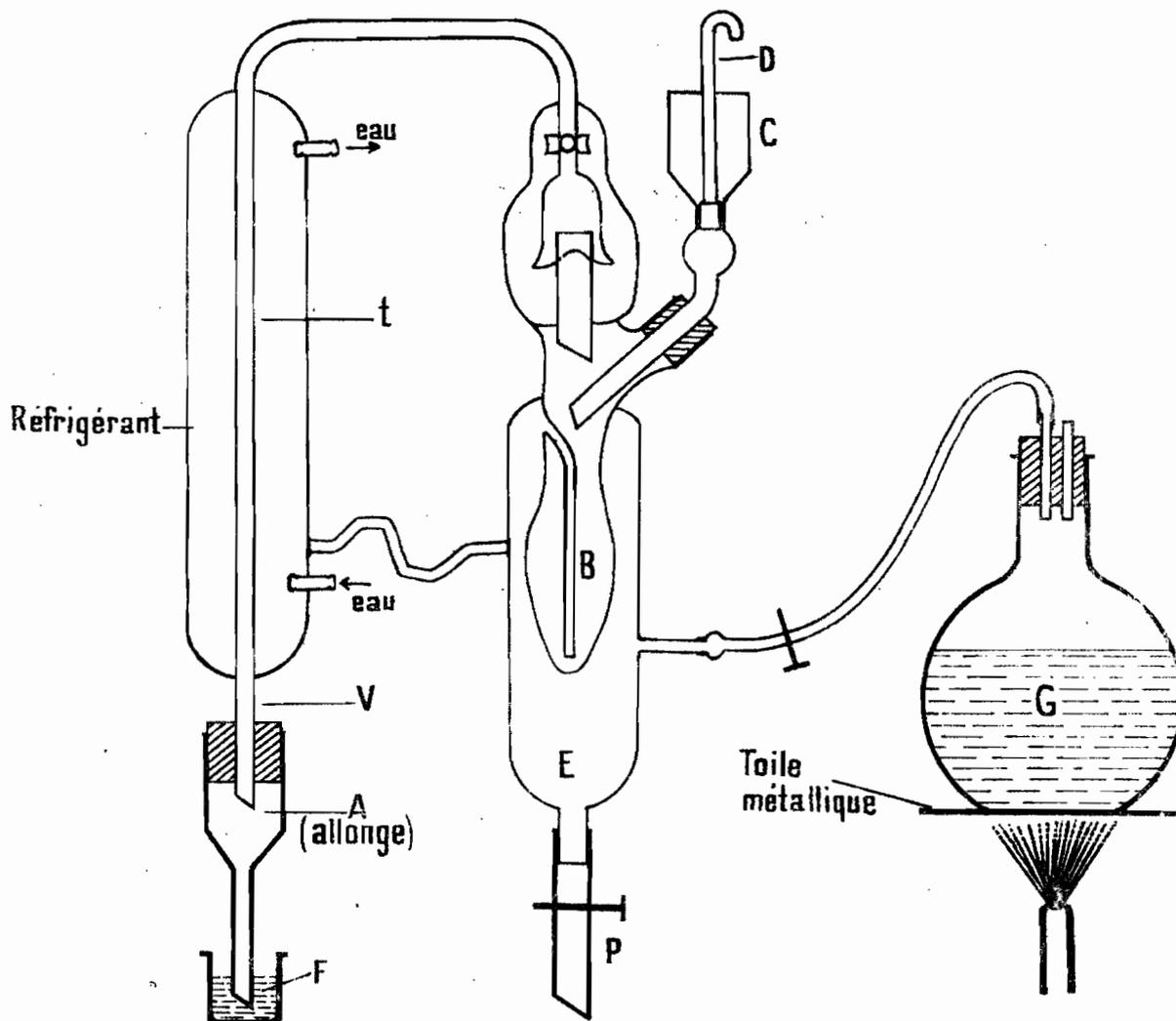
On ajoute 4 à 6 g de catalyseur de Boivin, chauffe doucement pendant 20 à 30 minutes, puis on augmente le chauffage jusqu'à ébullition de l'acide. Après l'apparition de la teinte blanc jaunâtre, on poursuit encore le chauffage pendant une heure.

La suite des opérations est identique à la technique employée en l'absence des nitrates.

## 2° Distillation de l'ammoniaque

Pour la distillation et la captation de l'ammoniaque, on utilise l'appareil de micro-Kjeldahl (appareil de Parnas et Wagner type F. MARTIN). L'appareil F. MARTIN (voir croquis et fonctionnement page 36) n'est qu'un appareil de Parnas et Wagner de forme ramassée et d'encombrement réduit dont le ballon intérieur B et la tubulure de vidange E du liquide épuisé sont en une seule pièce l'une dans l'autre.

CROQUIS DE L'APPAREIL :



Appareil de Parnas et Wagner type F. Martin

Mode d'emploi

a) Mise en marche et fonctionnement : emplir d'eau distillée aux trois quarts le ballon générateur de vapeur G (1 ou 2 l), y ajouter quelques grains de pierre ponce et 2 cc d'acide sulfurique concentré pour régulariser l'ébullition, chauffer le ballon et régler l'ébullition à une allure modérée. Couper la circulation d'eau dans le réfrigérant et laisser passer la vapeur 5 à 10 minutes. Contrôler la neutralité de la vapeur d'eau sortante. Arrêter le chauffage du ballon générateur ; dès que l'ébullition cesse dans le ballon intérieur, verser de l'eau distillée par l'entonnoir C ; enlever le bouchon D tout juste le temps de vider l'entonnoir dans le ballon intérieur et refermer puis

ouvrir la tubulure de vidage inférieur qui sera fermée par une pince P : le liquide du ballon intérieur siphonne par suite de la dépression produite dans l'appareil par l'arrêt de chauffage. Recommencer 4 à 5 fois cette opération de rinçage et l'appareil à distiller est prêt à l'emploi.

b) Utilisation : verser 10 cc d'eau distillée dans l'entonnoir de l'appareil à distiller (essai à blanc) ajouter 2 gouttes de phénolphthaléine. Placer sous le refroidissant un vase à réaction contenant un volume connu en excès (10 ou 20 cc) d'HCl N/50 et 1 ou 2 gouttes de réactif du Tashiro de façon que l'extrémité de l'allonge A plonge dans la solution absorbante ; augmenter au besoin le volume avec un peu d'eau distillée. Afin d'éviter le dosage par retour de l'excès d'acide, on peut recevoir le distillat dans 10 cc d'une solution d'acide borique à 2 % et doser directement l'ammoniaque formée par un acide titré. La tubulure de vidage étant fermée par la pince P, amener l'eau du ballon générateur à ébullition modérée. Dès que la vapeur commence à se condenser sur les parois du corps de l'appareil, verser d'un seul coup 15 à 20 cc de lessive de soude par l'entonnoir, reboucher immédiatement et faire un joint d'eau. Dès que l'ébullition commence dans le ballon intérieur, régler l'admission de vapeur en entrouvrant la pince à vis de la vidange de façon que l'ébullition reste modérée, que la solution ne monte pas jusqu'au niveau de la tubulure de remplissage et que le distillat ne coule pas chaud. Ne jamais régler l'ébullition en agissant sur le chauffage du générateur car en réduisant le chauffage, il pourrait se produire automatiquement un siphonnage intempestif. Il vaut donc mieux laisser échapper par la tubulure de vidage l'excès de vapeur et régler l'importance de cet échappement.

Lorsque la première goutte de distillat arrive dans l'allonge A, on note le temps à l'aide d'un chronomètre et on laisse la distillation se poursuivre pendant exactement cinq minutes. On descend le vase à réaction de telle sorte que l'allonge ne plonge plus dans la solution absorbante et distille encore pendant une à deux minutes pour rincer l'intérieur de l'allonge. On coupe le chauffage, ouvre la pince à vis de vidage, démonte l'allonge et la rince extérieurement de quelques jets de pissette. La liqueur contenue dans le vase à réaction est prête pour le titrage.

Dès que la solution du ballon intérieur s'est entièrement siphonnée vers la vidange, introduire à 3 ou 4 reprises de l'eau par l'entonnoir, laissant siphonner à chaque fois de façon à bien rincer l'appareil. L'eau du premier rinçage sera introduite lentement pour éviter un siphonnage brutal pouvant provoquer des entraînements vers le ballon générateur de vapeur.

Après le rinçage, l'appareil est à nouveau prêt pour la distillation de l'échantillon suivant.

Remarques :

1° Si au cours du lavage, il arrive que l'eau de rinçage n'est pas siphonnée pour passer de B dans E, il suffit de porter de nouveau à l'ébullition l'eau du ballon générateur pour déterminer une dépression dans l'appareil.

2° Il se produit parfois à l'intérieur de l'appareil des dépôts résistants à une solution alcaline ; il faut dans ce cas, introduire une solution diluée d'acide chlorhydrique et porter à l'ébullition jusqu'à dissolution de tout le dépôt. Laver ensuite l'appareil à l'eau distillée et terminer par un courant d'eau à reflux à l'aide d'une pissette. A la pissette, l'eau est injectée par l'extrémité de l'allonge A, suit le circuit inverse de la vapeur d'eau, arrive dans le ballon intérieur B et elle est aussitôt siphonnée dans la vidange E.

Suivant la richesse de l'échantillon en azote, on prélève à la pipette un aliquote de 5, 10 ou 20 cc. Si pendant la minéralisation, on a employé le catalyseur de Boivin, on aura soin d'ajouter 5 à 10 cc d'une solution d'hyposulfite de sodium à 10 % avant la lessive de sodium. L'hyposulfite a pour but de détruire les composés mercure-ammonium.

3° Titrage du distillat : Il peut se faire par acidimétrie par retour ou acidimétrie directe.

a) acidimétrie par retour : on ajoute au distillat violet (coloré par le réactif de Tashiro) avec une burette graduée au 1/10ème ou au 1/20ème, une solution de soude N/50 jusqu'au virage vert.

b) acidimétrie directe : applicable lorsque l'ammoniaque a été reçue dans une solution d'acide borique. On ajoute alors au distillat une à deux gouttes du réactif de Tashiro et on dose l'ammoniaque par une solution d'HCl N/50.

N.B. Il est indispensable, pour chaque série de déterminations, de faire un essai à blanc, afin de tenir compte de l'alcalinité apportée par l'appareil et par les réactifs. On retranchera dans les calculs le nombre de cc de l'essai à blanc du nombre de cc trouvé pour le produit.

4° Expression des résultats

A - Dosage acidimétrique par retour : soit :

P le poids en g de la prise d'essai (terre séchée à l'air)

V le volume total de liqueur après destruction sulfurique

V' le volume de la partie aliquote prélevée

N le nombre de cc de HCl N/50 correspondant réellement à l'ammoniaque de la substance (déduction faite de l'essai à blanc).

Sachant que 1 cc d'acide N/50 correspond à 0,00028 g d'azote, le résultat exprimé en ‰ d'azote est donné par la relation :

$$N \text{ total } \text{‰} = \frac{N \times V \times 0,00028 \times 1000}{P \times V'} = \frac{N \times V \times 0,28}{P \times V'}$$

$$\text{soit } N \text{ total } \text{‰} = 0,28 \times \frac{N \times V}{P V'}$$

dans notre laboratoire, nous prenons :

$$V = 100 \text{ cc}, P = 5 \text{ g et } V' = 5,10 \text{ ou } 20 \text{ cc}$$

Suivant richesse de l'échantillon en azote l'expression devient :

a) pour  $V' = 5 \text{ cc}$

$$N \text{ total } \text{‰} = 0,28 \times \frac{N \times 100}{5 \times 5} = 0,28 \times N \times 4$$

$$\text{soit } N \text{ total } \text{‰} = N \times 1,12$$

b) pour  $V' = 10 \text{ cc}$

$$N \text{ total } \text{‰} = 0,28 \times \frac{N \times 100}{5 \times 10} = 0,28 \times N \times 2$$

$$\text{soit } N \text{ total } \text{‰} = N \times 0,56$$

c) pour  $V' = 20 \text{ cc}$

$$N \text{ total } \text{‰} = 0,28 \times \frac{N \times 100}{5 \times 20} = 0,28 \times N$$

B - Dosage acidimétrique direct : soit N le nombre de cc de l'acide N/50 correspondant à l'ammoniaque de la prise d'essai (déduction faite de l'essai à blanc), le résultat exprimé en ‰ d'azote est donné par la relation :

$$N \text{ total } \text{‰} = \frac{N \times V \times 0,00028}{P \times V'} \times 1000 = \frac{N \times V \times 0,28}{P \times V'}$$

comme V = 100 cc et p = 5 g, il vient donc :

$$N \text{ total } \text{‰} = \frac{N \times 100 \times 0,28}{5 \times V'} = \frac{N \times 20 \times 0,28}{V'}$$

a) Pour V' = 20 cc, N total ‰ = N x 0,28

b) Pour V' = 10 cc, N total ‰ = N x 0,56

c) Pour V' = 5 cc, N total ‰ = N x 1,12

5° Exemple numérique : Supposons qu'au cours d'un dosage, on ait trouvé N = 7,80 ml.

$$N \text{ total } \text{‰} = \frac{7,80 \times V \times 0,00028}{P \times V'} \times 1000 = \frac{7,80 \times V \times 0,28}{P \times V'}$$

Or, comme nous l'avons dit plus haut, nous prenons généralement V = 100 ml et P = 5 g. Ces conditions étant remplies, remplaçons V et P par leurs valeurs, il vient :

$$N \text{ total } \text{‰} = \frac{7,80 \times 100 \times 0,28}{5 \times V'} = \frac{43,68}{V'}$$

a) si V' = 20 ml N total ‰ =  $\frac{43,68}{20} = 2,184$

b) si V' = 10 ml N total ‰ =  $\frac{43,68}{10} = 4,368$

c) si V' = 5 ml N total ‰ =  $\frac{43,68}{5} = 8,736$

Appliquons la formule condensée on a pour :

a) V' = 20 ml N total ‰ = 7,80 x 0,28 = 2,184

b) V' = 10 ml N total ‰ = 7,80 x 0,56 = 4,368

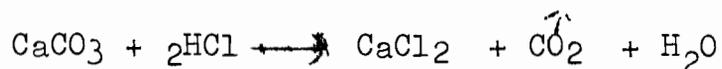
c) V' = 5 ml N total ‰ = 7,80 x 1,12 = 8,736

Azote minéral : Une étude très détaillée de cette forme de l'azote a fait l'objet d'une publication "Contribution au dosage de l'azote minéral par microdiffusion et colorimétrie" par C. N'GANDJUI - J. SUSINI, à laquelle nous vous renvoyons.

DOSAGE DES CARBONATES TERREUX

=====

- A - Généralités : Les carbonates sont des sels d'acide faible volatil, facilement décomposés par les acides forts. Les carbonates terreux ou calcaires se présentent surtout sous forme de carbonate de calcium : on peut aussi trouver des carbonates de sodium, de magnésium, de potassium, etc.
- B - Principe du dosage : Il est basé sur la volatilité facile et totale du gaz carbonique dès la température ordinaire. Par action d'un acide fort, ici l'acide chlorhydrique, le carbonate de calcium, par exemple, est décomposé en gaz carbonique volatil et chlorure de calcium suivant la réaction :



Le volume de  $\text{CO}_2$  dégagé dépend non seulement du poids de carbonate de calcium décomposé, mais aussi de la température et de la pression ambiante. Il obéit à la loi des gaz (loi de Mariotte) : à température constante, le produit des nombres qui mesurent la pression et le volume d'une même gazeuse est constant.

$$PV = P'V' \quad \text{ou} \quad \frac{P}{P'} = \frac{V'}{V}$$

- C - Préparation de la prise d'essai : On pourrait prendre de la terre tamisée à 2 mm, mais dans le cas où les particules calcaires sont dures, l'attaque est trop lente et la mesure est faussée. Afin d'éviter cet inconvénient, on opère sur la terre réduite en poudre dans un mortier d'agate ou de porcelaine. Après réduction en poudre, on homogénéise et on effectue la prise d'essai.
- D - Réactifs nécessaires :
- acide chlorhydrique technique de densité 1,19. Pour préparer une solution au  $\frac{1}{2}$ , mélanger 50 ml d'acide pur avec 50 ml d'eau distillée.
  - carbonate de calcium pur pour analyses, sec.

E - Appareillage :

- balance de précision au 1/2 ou au 1/10 mg ;
- petits verres de montre ou mieux gouttières métalliques pour les pesées ;
- pince en bois automatique ;
- pince brucelle en nickel de 150 mm de long ;
- pince de Mohr ou pince à lames parallèles ;
- Calcimètre Bernard au complet, représenté par la figure 1.

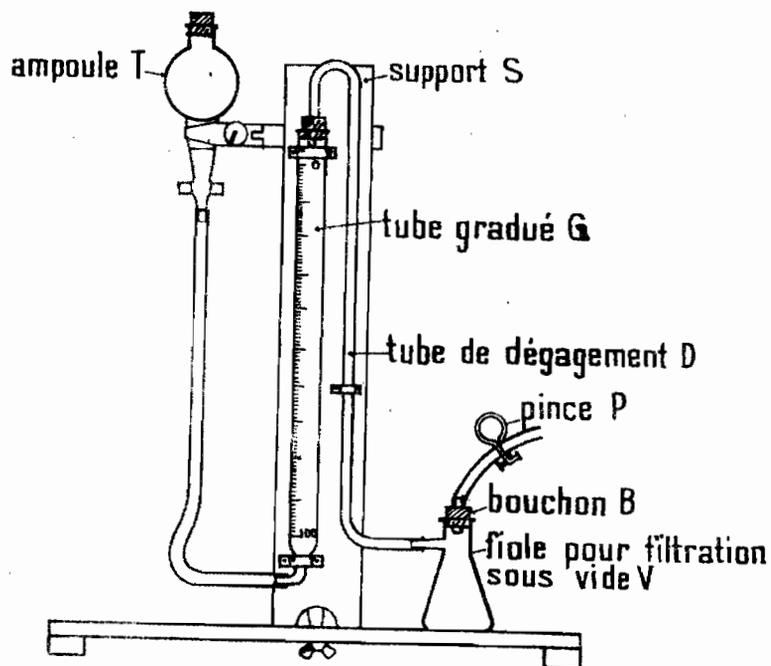
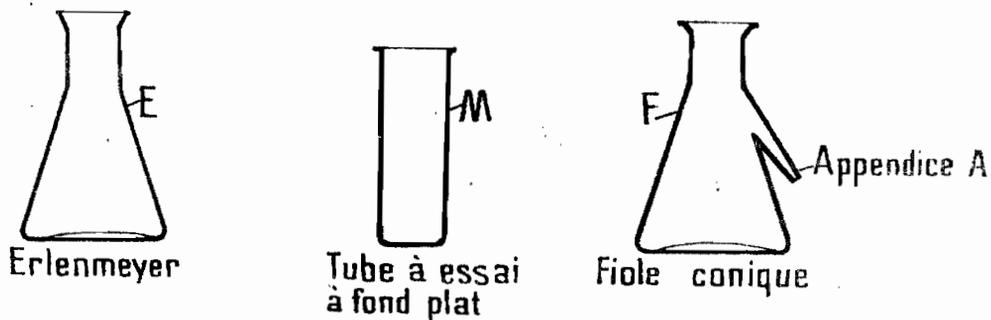


Fig. 1: Calcimètre Bernard et ses accessoires

Comme vase à dégagement, on peut employer indifféremment soit la fiole conique à appendice F, soit la fiole pour filtration sous vide V soit l'erlenmeyer E. Dans les deux derniers cas, il faut un tube à essai à fond plat M de 15 à 20 ml de capacité pour remplacer l'appendice. La fiole à dégagement doit avoir une capacité de 250 à 300 ml.

- bouchon en caoutchouc à 1 ou 2 trous pour la fiole à dégagement.
- tube en caoutchouc ou en plastique de diamètre intérieur convenable.

#### F - Dosage proprement dit :

Le dosage du calcaire dans les terres n'exige pas une très grande précision et il suffit de mesurer le volume du gaz carbonique dégagé par une prise d'essai de poids connu sous l'action de l'acide chlorhydrique.

Le volume du gaz mesuré variant avec la température et la pression atmosphérique à chaque série de mesures il faut soit déterminer la température et la pression soit étalonner le calcimètre avant chaque série de mesures.

#### Mode opératoire :

##### a) Par mesure de la température et de la pression :

On introduit P grammes de terre finement broyée (de 1 à 10 g suivant le pourcentage supposé de calcaire par essai qualitatif préalable) dans la fiole. On humidifie avec le moins d'eau possible pour chasser l'air inclus dans la terre et on introduit à l'aide d'une pipette 10 ml d'acide chlorhydrique au demi soit dans l'appendice de la fiole F, soit dans le tube à essai M ; celui-ci étant ensuite placé dans la fiole V ou E. On ferme la fiole avec le bouchon en caoutchouc B portant le tube de dégagement D et un petit tube fermé par une pince P que l'on ouvre pour rétablir la pression atmosphérique dans la fiole en même temps que l'on règle l'appareil au zéro en maniant l'ampoule T de la main gauche. Le réglage terminé, on ferme la pince et, tenant la fiole avec la pince en bois, on fait écouler progressivement l'acide sur la terre. Le gaz se dégage et on fait descendre T de manière à ce que l'eau reste au même niveau dans T et le tube gradué G pour éviter de créer une pression ou une dépression. Lorsque le niveau ne bouge plus dans G, on lit le volume de gaz dégagé. Les résultats sont exprimés en se rapportant au tableau 1 qui donne le poids d'un litre de gaz carbonique sec en fonction de la température et de la pression en centimètres de mercure.

Remarques :

1°) La pince en bois est indispensable car la chaleur des doigts ferait dilater rapidement le gaz.

2°) La méthode fait intervenir la température et la pression dont les mesures introduisent d'autres causes d'erreurs. D'autre part, ces mesures nécessitent la possession d'un thermomètre et d'un manomètre de précision. En conséquence, la méthode par étalonnage de l'appareil est particulièrement recommandée.

Expression des résultats :

Le pourcentage de calcaire de l'échantillon est donné par la formule :

$$\text{CaCO}_3\% = \frac{V \times M \times 2,28}{1.000 \times P} \times 100 = \frac{V \times M \times 0,228}{P}$$

avec V = volume en ml de gaz carbonique dégagé

M = masse en grammes de 1.000 ml de gaz carbonique donnée par le tableau.

P = poids en grammes de la prise d'essai.

Ex. : Si P = 5 g, M = 0,7641 g (23° et 76 cm/Hg) et V = 70 ml, on a:

$$\text{CaCO}_3 \% = \frac{70 \times 0,7641 \times 0,228}{5} = 2,44$$

t	PRESSION			
	74	75	76	77
10°	1,8244	1,9493	1,8743	1,8993
11°	0,8164	0,8413	0,8662	0,8910
12°	0,8064	0,8331	0,8579	0,8827
13°	0,004	0,8251	0,8498	0,8745
14°	0,7923	0,8170	0,8417	0,8663
15°	0,7841	0,8086	0,8331	0,8577
16°	0,7749	0,8003	0,8248	0,8492
17°	0,7676	0,7919	0,8162	0,8406
18°	0,7592	0,7835	0,8078	0,8321
19°	0,7508	0,7750	0,7992	0,8234
20°	0,7423	0,7665	0,7906	0,8147
21°	0,7338	0,7530	0,7818	0,8059
22°	0,7251	0,7443	0,7730	0,7970
23°	0,7164	0,7355	0,7641	0,7880
24°	0,7075	0,7265	0,7551	0,7789
25°	0,6985	0,7175	0,7460	0,7697

Tableau 1 : Masse en grammes d'un litre de gaz carbonique sec à différentes températures et à diverses pressions en cm/Hg.

b) Par étalonnage du calcimètre : C'est la méthode la plus employée par suite de sa simplicité, et du matériel plus réduit. Avant d'opérer sur la prise d'essai, on étalonne l'appareil en mesurant le volume de gaz carbonique dégagé par 0,300 gramme de carbonate de calcium pur et sec. On note le volume de gaz dégagé. On opère ensuite dans les mêmes conditions sur la prise d'essai. Le volume de gaz carbonique dégagé doit être assez voisin de celui fourni par 0,3 g de carbonate de calcium. S'il est faible, on augmente le poids de la prise d'essai jusqu'à concurrence de 10 grammes ; si au contraire, il est fort, on diminue la prise d'essai en proportion.

Certains sols très peu calcaires donnent avec une prise d'essai même de 10 g, un volume gazeux trop bas par rapport à celui dégagé par 0,300 g de carbonate de calcium pur. Dans ce cas, il convient de refaire l'étalonnage de l'appareil avec un poids plus petit de  $\text{CaCO}_3$  (par exemple 0,200 ou 0,100 g).

Expression des résultats :

1°) Le pourcentage de calcaire par rapport à la terre séchée à l'air est calculé d'après la formule :

$$\text{CaCO}_3 \% = \frac{a \times V' \times 100}{V \times P} = C \%$$

avec a = poids en grammes de carbonate de calcium pur ayant servi à l'étalonnage

V' = volume en ml de gaz carbonique dégagé par la prise d'essai

P = poids en grammes de la prise d'essai

V = volume en ml de gaz carbonique dégagé par a grammes de carbonate de calcium.

Exemple : Prenons un échantillon pour lequel on a eu :

$$a = 0,200 \text{ g de } \text{CaCO}_3$$

$$V = 66 \text{ m}$$

$$P = 10 \text{ g}$$

$$V' = 54 \text{ ml}$$

Le pourcentage de carbonate de cet échantillon sera :

$$\text{CaCO}_3 \% = \frac{0,2 \times 54 \times 100}{66 \times 10} = 1,6 = C \%$$

2°) La teneur du sol en calcaire par rapport à la terre séchée à 105° est de :

$$C_s \% = \frac{C \% \times 100}{100 - x} = \frac{V' \times a \times 10.000}{V \times P \times (100-x)} = \frac{V \times a \times 100}{V \times P} \times K$$

expressions dans lesquelles

x = pourcentage d'humidité du sol

K = coefficient d'humidité (voir chapitre humidité du sol).

K étant fonction de l'humidité, si X = 5,5 par exemple K= 1,058.

Pour l'exemple choisi, on aura :

$$C_s \% = \frac{1,6 \times 100}{100 - 5,5} = \frac{160}{94,5} = 1,69 \approx 1,7$$

$$C_s \% = 1,6 \times 1,058 = 1,69 \approx 1,7$$

DOSAGE DU PHOSPHORE TOTAL ( $P_2O_5$ )  
DANS LES EXTRAITS NITRIQUES DU SOL

-----

A Principe : Le phosphore, en solution nitrique est précipité à l'état de phosphomolybdate d'ammonium par le réactif nitromolybdique. Le précipité recueilli et lavé est dissous par une solution de soude titrée en excès. Après blocage des groupes  $NH_4$  par le formol, on titre la soude non combinée par une solution de HCl de normalité connue ; la différence entre les deux chiffres, soude mise et soude restante donne la soude combinée avec  $P_2O_5$  présent.

B Réactifs : 1° Réactif nitro-molybdique :

Dissoudre dans un récipient de 10 litres en verre brun 500g de sulfate d'ammonium pur dans 4,5l d'acide nitrique pur d 1,38, bien agiter, il n'est pas indispensable que la dissolution soit complète.

D'autre part, verser sur 1500g de molybdate d'ammonium pur soigneusement broyé, 4 litres d'eau distillée bouillante en remuant énergiquement et laisser refroidir. Faire couler la solution de molybdate, en mince filet dans la solution nitrique en remuant constamment. Laisser refroidir et compléter à 10 litres avec de l'eau distillée et homogénéiser. Laisser au repos 48 heures à l'obscurité et filtrer après homogénéisation jusqu'à liquide parfaitement clair. La filtration a principalement pour but d'éliminer le peu d'acide phosphorique qui peut se trouver dans le réactif. La filtration terminée, on boucle à l'éméri et conserve dans l'obscurité.

2° Acide nitrique contenant de l'acide sulfurique

Préparer d'abord de l'acide nitrique de densité 1,20. Pour cela, on mélange 665 cc de  $HNO_3$  d = 1,38 et 600 cc d'eau distillée. A un litre de cet acide de  $d = 1,20$ , on ajoute 30 cc d'acide sulfurique de densité 1,83 - 1,84.

3° Solution de sulfate neutre de sodium à 1 % (solution de lavage).

Dissoudre 10g de sulfate neutre de sodium dans un litre avec de l'eau distillée ; après dissolution, ajouter quelques grains de bromophénol de telle sorte que la solution soit franchement bleue.

4° Solution de soude N/5 soit 0,2N

Peser 8g de soude RP en pastilles. Les dissoudre avec 250cc d'eau environ dans un bécher. Après refroidissement, passer quantitativement dans un litre et compléter au trait de jauge. Titrer en présence de la phénolphtaléine.

5° Solution titrée d'acide (HCl ou H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) N/10

a) HCl N/10 . La solution normale de ce mono-acide contient par litre une mole, soit 36,5g . L'acide dit chimiquement pur contient au moins 35,5 % en masse de HCl et a une masse volumique de 1,19g/cm<sup>3</sup> . Le volume qui contient une mole est donc de :

$$\frac{36,5}{1,19} \times \frac{100}{35,5} = 86,1 \text{ cc}$$

Donc pour préparer un litre d'acide N/10, on prendra 8,6 cc d'acide pur d = 1,19.

b) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> N/10 . La solution normale de ce diacide contient par litre une demi-mole soit 49g. L'acide dit chimiquement pur contient au moins 95 % en masse de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et a une masse volumique de 1,83. Le volume qui contient une mole est donc de :

$$\frac{49}{1,83} \times \frac{100}{95} = 28,85 \text{ cc}$$

Donc pour la préparation d'un litre d'acide N/10, il faudra prendre 2,88. ~ 2,90 cc d'acide de densité 1,83

N.B. Chaque litre d'acide préparé doit être titré avec une solution de soude de normalité connue.

6° Formol neutre : Dans une solution de formol du commerce à 30 % mettre un peu de phénolphtaléine. Au moment de l'emploi, le formol étant légèrement acide, neutraliser avec de la soude N/10 jusqu'à coloration rose persistante. Un léger trouble peut apparaître avec le temps, mais n'est pas nuisible pour le dosage.

C Mode opératoire : Le phosphore total est dosé sur un aliquote égal à 16,7 cc de la solution des bases totales (250 cc). Les 250 cc d'extrait nitrique contiennent 15g. de terre ; le poids de terre contenue dans les 16,7 cc prélevés pour le phosphore est de :

$$\frac{15 \times 16,7}{250} = 1,002 \text{g de terre.}$$

La prise de 16,7 cc se trouvant dans un bécher 250 cc est étendue à 20 cc environ avec de l'eau distillée et on ajoute 30 cc

d'acide nitrique sulfaté. On porte à l'ébullition, retire du feu, ajoute au centre du liquide et en agitant 50 cc de réactif molybdique et couvre d'un verre de montre. Après une nuit de repos, il s'est formé un précipité jaune de phosphomolybdate d'ammonium. On fait passer le précipité sur un micro-filtre en verre fritté au fond duquel on a mis un papier à filtration moyenne ; le lavage se fait sous vide (trompe à eau). Le bécher est rincé avec la solution de sulfate neutre de sodium et le rinçat ajouté au filtre. On continue le lavage avec cette solution jusqu'à ce que l'eau de lavage reste bleue.

On fait alors passer le filtre et son contenu dans un bécher ou un erlenmeyer et à la pissette, on y envoie un petit jet d'eau pour disperser le précipité. On ajoute 10 cc de la solution de soude N/5 et agite. Si le précipité n'est pas complètement dissous, on ajoute un volume supplémentaire connu de soude jusqu'à ce qu'il y ait excès. Une fois le précipité dissous, la liqueur est incolore ; on ajoute alors 5 cc de formol neutre pour bloquer l'ammoniac libéré par la soude. La phénophthaléine contenue dans le formol doit donner à la solution une coloration rouge franc. L'excès de soude est alors dosé en retour par une solution acide N/10.

Ne pas omettre de faire un témoin qui sera traité exactement de la même façon que les échantillons.

N.B Si on ne dispose pas de formol pour bloquer l'ammoniac libéré, on peut procéder comme suit :

1° Ajouter de la soude jusqu'à décoloration ; verser ensuite un excès connu 10 à 15 cc de soude.

2° Faire bouillir environ 15 minutes pour chasser l'ammoniac en vérifiant au moyen d'un papier de tournesol rouge mouillé qu'on présente à la sortie des vapeurs.

3° Refroidir sous un courant d'eau, ajouter 6 à 8 gouttes de phénolphthaléine : la solution doit être rouge franc. Si non, ajouter encore de la soude et chasser de nouveau l'ammoniac. Après refroidissement, doser l'excès de soude par un acide N/10 jusqu'à décoloration.

D Expression des résultats : désignons par :

P le poids en g de la prise d'essai (terre séchée à 105°)

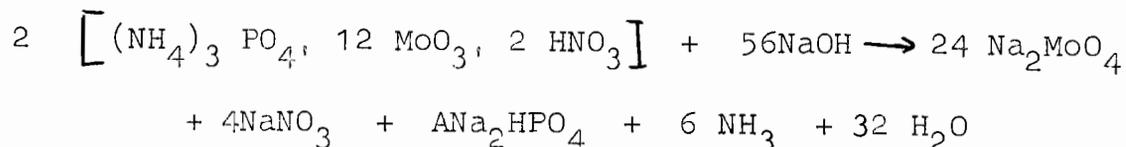
V le volume de la liqueur initiale

V' le volume de la partie aliquote prélevée

N le nombre total de cc de soude N/5 utilisés

N' le nombre total de cc d'acide N/10 utilisés

La réaction qui se produit est la suivante :



D'après cette réaction, 1 cc de soude N/10 correspond à :

$$\frac{\text{P}_2\text{O}_5}{56 \text{NaOH}} \times \frac{1}{1000 \times 10} = \frac{141,95}{56 \times 10.000} = 0,0002535 \text{ g de } \text{P}_2\text{O}_5$$

et le pour mille en acide phosphorique total exprimé en  $\text{P}_2\text{O}_5$  est égal à :

$$\text{P}_2\text{O}_5 \text{ } \text{‰} = \frac{V (2N - N')}{V' \times P} \times 0,0002535 \times 1000 = \frac{V (2N - N')}{V' \times P} \times 0,2535$$

Pratiquement, nous opérons sur 1,002g de terre et la totalité la solution est employée, donc  $V = V'$  et  $P = 1,002$ .

L'expression devient alors :

$$\text{P}_2\text{O}_5 \text{ } \text{‰} = (2N - N') \times \frac{0,2535}{1,002} = (2N - N') \times 0,2530$$

#### E Dosage de $\text{P}_2\text{O}_5$ seul

En général, il est demandé en même temps que le dosage du phosphore total, celui des bases totales du sol. Mais il arrive parfois que le dosage du phosphore total seul soit sollicité. Dans ce cas, on procède comme suit :

Peser exactement 2g. de terre séchée à l'étuve à 105 - 110° pendant une nuit, introduire dans un erlenmeyer de 150 cc et ajouter 10 à 15 cc d'acide nitrique pur de densité 1,40. Agiter pour que toute la terre soit imprégnée d'acide, coiffer l'erlen d'un petit entonnoir au fond duquel est disposé un verre de montre destiné à limiter l'évaporation. Mettre à une douce ébullition sur plaque chauffante pendant cinq heures. Après refroidissement, filtrer dans une fiole jaugée de 50 cc. Laver le précipité sur filtre avec une solution d'acide nitrique à 2 % en recueillant la solution de lavage dans la fiole, tout en évitant de dépasser le trait de jauge.

Dès que le trait de jauge est atteint, on bouche la fiole, agite pour homogénéiser. On partage ensuite le contenu de la fiole en deux parties égales (chacune est égale à 25 cc) et on procède au dosage comme mentionné plus haut.

Expression des résultats : Puisque chacune des deux prises correspond à 1g de terre, le coefficient de multiplication, comme

nous l'avons déjà vu, est égal à 0,2535.

$$P_2O_5 \text{ ‰} (2N - N') \times \frac{0,2535}{1,000} = (2N - N') \times 0,2535$$

- F Calcul :
- 1°) Faire la différence entre le chiffre du témoin et celui de l'acide N/10 utilisé pour neutraliser l'excès de soude ;
  - 2°) Si la prise d'essai est de 16,7 cc, multiplier la différence par 0,2530
  - 3°) Si la prise d'essai est de 25 cc ( $P_2O_5$  seul), multiplier la différence par 0,2535

G Exemples numériques

a) Cas où l'aliquote vient de la solution des Bases totales (essai sur 1,002g de substance)

supposons  $2N = 19,80$  et  $N' = 14,50$  ; on a :

$$\begin{aligned} P_2O_5 &= (19,80 - 14,50) \times \frac{0,2535}{1,002} \\ &= (19,80 - 14,50) \times 0,2530 \\ &= 5,30 \times 0,2530 = 1,341 \end{aligned}$$

b) Cas du  $P_2O_5$  seul (essai sur 1g de substance)

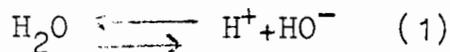
Supposons  $2N = 19,80$  et  $N' = 14,50$  ; on a :

$$\begin{aligned} P_2O_5 &= (19,80 - 14,50) \times 0,2535 \\ &= 5,30 \times 0,2535 = 1,3443 \end{aligned}$$

DETERMINATION DU pH

I - Généralités :

L'eau pure est un électrolyte faible qui, d'après la théorie d'Arrhénius, est partiellement dissociée en ses ions : ion hydrogène  $H^+$  et ion hydroxyle  $HO^-$  suivant l'équation :



Le degré d'ionisation de l'eau pure peut être déterminé par diverses méthodes et, en particulier, par la mesure de la conductibilité électrique. On trouve qu'à  $20^\circ$ , elle renferme  $10^{-7}$  ions-grammes  $H^+$  et  $10^{-7}$  ions-grammes  $OH^-$  par litre (ce qui correspond à 1 mg d'hydrogène sous forme d'ions pour 10 tonnes d'eau). L'ionisation croît avec la température (6 fois plus d'ions à  $50^\circ$  qu'à  $25^\circ$ ).

Si on applique la loi d'action de masse (loi de GULDBERG et WAAGE) à l'équilibre (1), il vient :

$$\frac{[H^+] \times [OH^-]}{[H_2O]} = K \quad (2)$$

Dans l'expression (2),  $[H^+]$  et  $[OH^-]$  sont les concentrations respectives en ions-grammes par litre des ions  $H^+$  et  $OH^-$ ;  $[H_2O]$  la concentration en molécules d'eau non dissociée : K la constante d'ionisation ou de dissociation. K ne dépend que de la température. Pour une température donnée, K a la même valeur non seulement dans l'eau pure, mais également dans les solutions aqueuses.

Etant donné que, dans l'eau pure et les solutions diluées, la proportion d'eau dissociée est extrêmement faible, la concentration en molécules d'eau est pratiquement constante et égale à  $1.000/18 = 56$ . On peut donc écrire, d'après l'expression (2) :

$$[OH^-] \times [H^+] = K \cdot [H_2O] = \text{constante} \quad (3)$$

Cette valeur constante porte le nom de produit ionique de l'eau à la température envisagée. On peut calculer sa valeur dans le cas de l'eau pure à 20° ; puisque  $[\text{OH}^-] = [\text{H}^+] = 10^{-7}$ , on a :

$$[\text{OH}^-] \times [\text{H}^+] = 10^{-14} \quad (4)$$

a) Dans une solution, si le nombre d'ions  $\text{H}^+$  est égal au nombre d'ions  $\text{OH}^-$ , le milieu est neutre et on a :

$$[\text{H}^+] = 10^{-7}$$

b) Dans une solution, si le nombre d'ions  $\text{H}^+$  est supérieur au nombre d'ions  $\text{OH}^-$ , le milieu est acide ; dans ce cas, on a nécessairement

$$[\text{H}^+] > 10^{-7}$$

c) Dans le cas inverse, si le nombre d'ions  $\text{H}^+$  est inférieur au nombre d'ions  $\text{OH}^-$ , le milieu est basique ou alcalin et l'on a :

$$[\text{H}^+] < 10^{-7}$$

II - Définition du pH : Pour faciliter les calculs que l'emploi d'exposants négatifs complique, SORENS en a proposé de remplacer l'expression de la concentration en ions  $\text{H}^+$  par celle de pH définie comme suit : le pH est le cologarithme de la concentration en ions  $\text{H}^+$  d'une solution et se traduit par la relation suivante exprimée en logarithme décimal  $\text{pH} = \text{colog} [\text{H}^+] = \log \frac{1}{[\text{H}^+]} = -\log [\text{H}^+]$

inversement on a :

$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}$$

Par exemple, si dans une solution, on trouve :

$$[\text{H}^+] = 10^{-8}, \text{ on a } \text{pH} = 8$$

$$[\text{H}^+] = 3 \cdot 10^{-5}, \text{ on a } \text{pH} = 5 - \log 3 = 4,5.$$

D'après cette définition du pH, nous voyons qu'à la température ordinaire l'eau pure a un pH égal à 7, par suite, si on a :

- pH < 7, la solution est acide,
- pH = 7, la solution est neutre,
- pH > 7, la solution est basique.

Lorsqu'on ajoute un acide fort à de l'eau pure, le pH diminue au fur et à mesure de l'addition : l'acide est dissocié en donnant des ions  $H^+$  dont la concentration augmente tandis que diminue le nombre des ions  $OH^-$ . Le pH prend la valeur zéro lorsque  $[H^+] = 1$  ion-gramme par litre de solution.

Inversement, le pH croît d'une façon continue lorsqu'on ajoute progressivement une base forte à de l'eau pure. Dans une solution où l'on aurait 1 ion-gramme  $OH^-$  par litre, le pH prendrait la valeur 14. En effet, on a toujours, d'après l'expression (4) :

$$[H^+] \times [OH^-] = 10^{-14};$$

Comme  $[OH^-] = 1$ , la concentration en ions  $H^+$  sera

$$[H^+] = 10^{-14}$$

Le tableau ci-dessous indique les relations entre les concentrations en ions  $H^+$  et  $OH^-$  et la valeur du pH correspondant.

pH	0	1	2	3	4	5	6	7
$[H^+]$	$10^0$	$10^{-1}$	$10^{-2}$	$10^{-3}$	$10^{-4}$	$10^{-5}$	$10^{-6}$	$10^{-7}$
pOH	14	13	12	11	10	9	8	7
$[OH^-]$	$10^{-14}$	$10^{-13}$	$10^{-12}$	$10^{-11}$	$10^{-10}$	$10^{-9}$	$10^{-8}$	$10^{-7}$

← Domaine acide ————— Neutralité,

pH	7	8	9	10	11	12	13	14
$[H^+]$	$10^{-7}$	$10^{-8}$	$10^{-9}$	$10^{-10}$	$10^{-11}$	$10^{-12}$	$10^{-13}$	$10^{-14}$
pOH	7	6	5	4	3	2	1	0
$[OH^-]$	$10^{-7}$	$10^{-6}$	$10^{-5}$	$10^{-4}$	$10^{-3}$	$10^{-2}$	$10^{-1}$	$10^0$

← Neutralité ————— Domaine alcalin

## La normalité d'une solution d'acide ou de base et le pH

Une solution normale est une solution qui renferme par litre un poids de substance équivalente à un atome-gramme d'hydrogène, soit 1,008 g d'hydrogène. Une solution décimale, centimale : équivalra à 1,008/10, 1,008/100 atome-gramme d'H par litre. Il existe donc une relation entre les solutions diluées d'acides ou de bases et le pH.

### a) Cas des acides forts ou des bases fortes :

Les solutions d'acides forts (HCl, HNO<sub>3</sub>, ...) ou de bases fortes (NaOH, KOH) sont pratiquement totalement dissociées.

1°) Pour les acides, les solutions normales ont une concentration en ions H<sup>+</sup> égale à 1 et la valeur du pH sera :

$$\text{pH} = - \log [\text{H}^+] = - \log 1 = 0$$

Pour un acide N/10, on a  $[\text{H}^+] = 10^{-1}$  d'où  $\text{pH} = - \log 10^{-1} = 1$  ;  
pour un acide N/100,  $\text{pH} = 2$  ; N/1000,  $\text{pH} = 3$  et ainsi de suite.

2°) Pour les bases, supposons une solution N/10 ; on aura :

$[\text{H}^+] = 10^{-13}$  d'où  $\text{pH} = - \log 10^{-13} = 13$  ; si la solution est N/100, on aura  $[\text{H}^+] = 10^{-12}$  et  $\text{pH} = - \log 10^{-12} = 12$  et ainsi de suite.

Cependant pour les électrolytes forts et dans le cas des solutions concentrées, la loi d'action de masse ne se vérifie pas dans la dissociation en ions, ceux-ci exerçant entre eux une action non négligeable. Ce phénomène explique les petites divergences de pH, pour les différentes concentrations, des acides forts et des bases fortes du tableau I suivant :

Acides	Normalités	Valeur du pH
Chlorhydrique	N	0,10
	N/10	1,07
	N/100	2,02
	N/1.000	3,01
	N/10.000	4,00
Acétique	N	2,36
	N/10	2,86
	N/100	3,36
	N/1.000	3,86
Phosphorique	N/10	1,5
Carbonique	N/10	3,8
Borique	N/10	5,2
Formique	N/10	2,33
Lactique	N/10	2,43
Bases		
Soude caustique	N	14,05
	N/10	13,07
	N/100	12,12
	N/1.000	11,13
Ammoniaque	N	11,77
	N/10	11,27
	N/100	10,77
	N/1.000	10,27

Tableau I : Relations entre le pH et la normalité de quelques acides et bases usuels.

b) Cas des acides faibles ou des bases faibles

Les acides faibles ou les bases faibles en solution diluées sont très peu dissociés et la relation directe entre la normalité et le pH n'existe plus. Ainsi une solution décimormale d'acide acétique (N/10) n'a pas un pH égal à 1 et une solution décimormale (N/10) d'ammoniaque n'a pas un pH égal à 13 (cf. tableau page 56). Le pH de ces acides faibles et des bases faibles se calcule par application de la théorie de BRONSTED qui se traduit par les formules :

1) acide faible, ou sel formé par acide fort et base faible :

Il est démontré que :

$$\boxed{\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK} - \frac{1}{2} \log C}$$

avec

C = Concentration en acide et K = constante d'acidité (constante de dissociation)

Exemples : 1°/ pH d'une solution de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  N

$$\text{pK de } \text{CH}_3\text{COOH à } 25^\circ = 4,74 ; \text{ comme } C=1, \log c = 0$$
$$\text{pH} \hat{=} 2,37 - 0 = 2,37$$

2°/ pH d'une solution de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  N/10 on pose

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK} - \frac{1}{2} \log C$$

on sait que pK de  $\text{NH}_4 = 9,5$  à  $20^\circ$  et  $C = 1/10$   $\log C = -1$

$$\text{pH} = 4,75 + 0,50 = 5,25$$

2) Base faible ou sel formé par acide faible et base forte:

Il est démontré que :

$$\boxed{\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{pK} + \frac{1}{2} \log C}$$

Exemples : pH d'une solution d'ammoniaque N pK = 9,5 ; C = 1 et  
 $\log C = 0$       pH = 7 + 4,75 = 11,75  
 pH d'une solution de CH<sub>3</sub>COONa N/100  
 pK de l'ion acétique = 4,7 ; C =  $\frac{1}{100}$      $\log C = -2$   
 pH = 7 + 2,35 - 1 = 8,35

3) Solution tampon : les solutions tampons sont des systèmes chimiques qui tendent à maintenir constante leur concentration en ions H<sup>+</sup> c'est-à-dire leur pH, malgré des additions de base ou d'acide ou des dilutions.

Le rôle des solutions tampons est de maintenir sensiblement constante la réaction ionique initiale en neutralisant les ions H<sup>+</sup> ou OH<sup>-</sup> au fur et à mesure de leur formation.

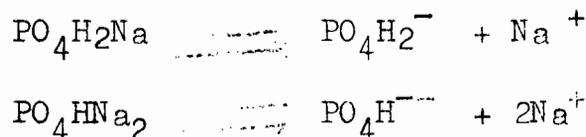
Les solutions tampons s'obtiennent en dissolvant dans l'eau, dans des proportions déterminées :

- a) un acide et l'un de ses sels pratiquement complètement ionisé (acide acétique - acétate de Na ....)
- b) une base et l'un de ses sels d'acide fort pratiquement complètement ionisé (ammoniaque - chlorure d'ammonium.....)
- c) des sels d'un même polyacide (phosphate monopotassique - phosphate disodique ....) etc.

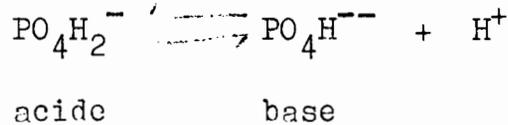
Pour le calcul du pH d'une solution tampon, il est démontré que :

$$\boxed{\text{pH} = \text{pK} + \log \frac{\text{sel}}{\text{acide}}}$$

Exemples : - pH d'une solution tampon de phosphates monosodique et disodique à la même concentration. En solution aqueuse, ces sels sont complètement ionisés suivant l'équation d'ionisation :



Le pouvoir tampon dépend uniquement de l'équilibre :



$\text{PO}_4\text{H}_2^-$  est l'acide,  $\text{PO}_4\text{H}^{--}$  base et  $\text{Na}^+$  est indifférent

$$pK \text{ de } \text{PO}_4\text{H}_2^- = 7,1 \quad C = \frac{\text{PO}_4\text{HNa}_2}{\text{PO}_4\text{H}_2\text{Na}} = 1$$

$$\text{donc } \log C = 0 \text{ d'où } \text{pH} = 7,1 + 0 = 7,1$$

- pH d'une solution tampon de phosphates monosodique et disodique dont la concentration du disodique est 10 fois plus forte que celle du monosodique.

$$pK \text{ de } \text{PO}_4\text{H}^- = 7,1 \quad C = \frac{\text{PO}_4\text{HNa}_2}{\text{PO}_4\text{H}_2\text{Na}} = 10$$

$$\log C = \log 10 = 1$$

$$\text{d'où } \text{pH} = 7,1 + 1 = 8,1$$

4) Ampholyte ou amphotère : Un ampholyte est un corps pouvant jouer le rôle d'un acide ou d'une base, c'est-à-dire pouvant émettre ou fixer des ions  $\text{H}^+$ . Ce sont par exemple : certains hydroxydes métalliques tels que  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  etc ; des composés organiques comme le glyco-colle (acides aminés) des sels acides d'acides faibles comme l'hydrogénéocarbonate de sodium, l'hydrogénosulfite de sodium, l'hydrogénosulfure de Na, etc ; les sels de base faible et d'acide faible (acétate d'ammonium, lactate d'ammonium).

Il est démontré que le pH d'un ampholyte est donné par l'expression :

$$\text{pH} = \frac{1}{2} pK_A + \frac{1}{2} pK_B$$

où  $pK_A$  et  $pK_B$  sont les cologarithmes des constantes de dissociation  $K$  de l'acide et de la base.

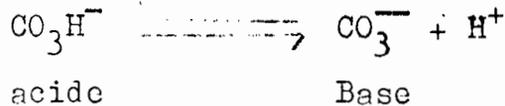
Exemple :

pH d'une solution de  $\text{CO}_3\text{HNa}$

$\text{CO}_3\text{H}^-$  est basique dans l'équilibre



et acide dans l'équilibre



$\text{pK}_A$  de  $\text{CO}_3\text{H}_2 = 6,5$  et  $\text{pK}_B$  de  $\text{CO}_3\text{H}^- = 10,3$

d'où  $\text{pH} = \frac{1}{2} (6,5 + 10,3) = 8,4$

5) Système acide-base : Un système acide-base est constitué par un mélange d'acide faible et de base faible dont les proportions sont différentes. Le pH d'une telle solution est donné par la formule :

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_A + \frac{1}{2} \text{pK}_B + \frac{1}{2} \log \frac{[\text{acide}]}{[\text{base}]}$$

En résumé, ces différentes formules se traduisent sur le plan pratique, l'acide et la base étant employés en proportion stoechiométrique ou proportion équimoléculaire par :

- a) Acide fort + Base forte : sel neutre, c'est-à-dire ayant un pH égal ou très voisin de 7.
- b) Acide fort + Base faible : sel acide, c'est-à-dire ayant un pH inférieur à 7.
- c) Acide faible + Base forte : sel alcalin, c'est-à-dire ayant un pH supérieur à 7 ; un tel sel s'hydrolyse facilement.

### III - Méthodes de détermination :

La concentration en ions  $H^+$  intervient par de nombreux processus chimiques et biologiques et sa détermination présente un grand intérêt ; sa mesure ne peut s'effectuer par les procédés analytiques habituels qui ne donnent que l'acidité de titration ou acidité totale alors que c'est l'acidité actuelle ou réelle qui nous intéresse puisque des solutions ayant même acidité de titration donc même normalité peuvent avoir des pH différents et inversement.

Pour ce faire, on s'adresse à deux genres de techniques différentes : la méthode électrométrique, basée sur la mesure de la force électromotrice de la solution, le pH étant proportionnel à cette dernière ; la précision des résultats étant de l'ordre de 0,05 unité de pH près ; la technique colorimétrique, basée sur l'emploi des indicateurs colorés dont la précision va de 0,2 à 0,1 unité de pH près.

#### A) Méthode électrométrique

Les appareils de mesure sont coûteux et la méthode n'est nécessaire que lorsqu'on désire avoir une précision de 0,05 unité de pH. Plusieurs types d'électrodes sont employés ; mais l'électrode de verre tend de plus en plus à se substituer à toutes les autres ; sa robustesse et son maniement facile étant des caractéristiques qui lui font conquérir ce droit de cité. En effet l'électrode de verre de BECKMAN peut être enfoncée dans des substances assez consistantes, comme l'argile, la pâte à papier, les fromages, etc... et elle n'est pas sujette à des empoisonnement comme les électrodes à hydrogène ou à quinhydrone.

1°) Electrode de BECKMAN :

S : baguette de verre servant à fixer l'électrode à un support.

L : liquide intérieur de l'électrode ; il peut être de l'acide chlorhydrique N/10 additionné de quinhydrone ;

Pt fil de platine, qui plonge dans le liquide intérieur et assure la connexion avec la face interne de la membrane M, la face externe de celle-ci étant en contact avec le liquide dont on veut mesurer le pH.

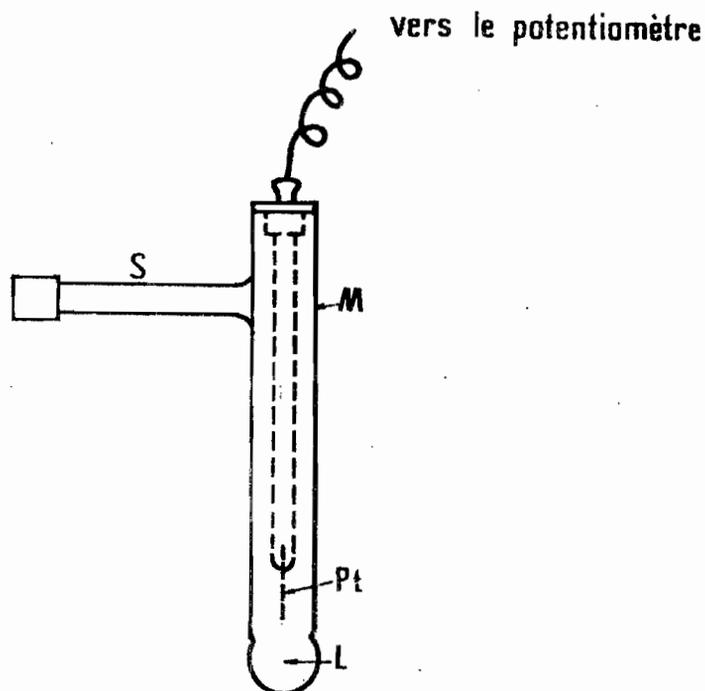


Fig. I Electrode de verre de Beckman

Remarque : Quelle que soit l'électrode employée, il faut, avant de la mettre en service lui faire subir un prétraitement par séjour prolongé de 3 à 24 heures dans une solution décimolaire d'acide chlorhydrique. C'est l'acide qui est plus souvent employé maintenant.

2° Electrode de comparaison : Electrode au calomel ( $Hg_2Cl_2$  ; chlorure mercurique). C'est l'électrode de comparaison la plus utilisée. La figure II représente un modèle couramment employé d'électrode au calomel à KCl saturé. La connexion avec le mercure qui se trouve au fond du vase est assurée par un fil de platine Pt scellé dans le tube de verre G ; ce tube contient à son tour du mercure dans lequel plonge un fil de cuivre C. Celui-ci est ainsi en communication électrique avec le mercure qui forme à proprement parler l'électrode.

La solution saturée à la fois KCl et de calomel dont on remplit le vase électrode se prépare en malaxant du calomel avec une solution saturée de KCl (solution 4,1 N environ soit 306 g/l environ de KCl) ; on verse la pâte ainsi obtenue sur le mercure, le tube G

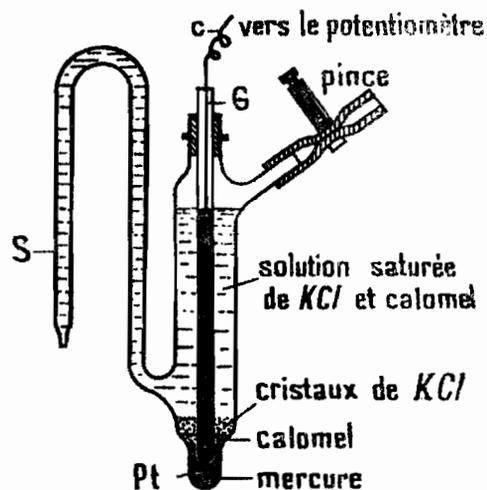


Fig. II Electrode au calomel

étant en place. La solution de KCl doit être saturée pour une température un peu supérieure à la température habituelle de mesure. Au refroidissement, des cristaux de KCl se déposent au-dessus de la couche de calomel ; on est ainsi assuré qu'à l'endroit même où prend naissance le potentiel d'électrode, la solution est toujours exactement saturée en KCl

3°) Mesure : La connexion avec la face externe de la membrane s'obtient en plongeant le siphon S d'une électrode au calomel dans la substance dont on veut mesurer le pH ; celle-ci se trouve placée à l'extérieur de l'électrode de BECKMAN (Fig. III). Le siphon de l'électrode au calomel peut risquer de se casser si la substance en étude est consistante (pâte, fromages, fèces, etc), aussi BECKMAN a construit de petites électrodes au calomel (électrode-tube au calomel) dont le diamètre extérieur est presque égal à celui de l'électrode de verre de BECKMAN, et que l'on peut plonger directement dans le produit à étudier.

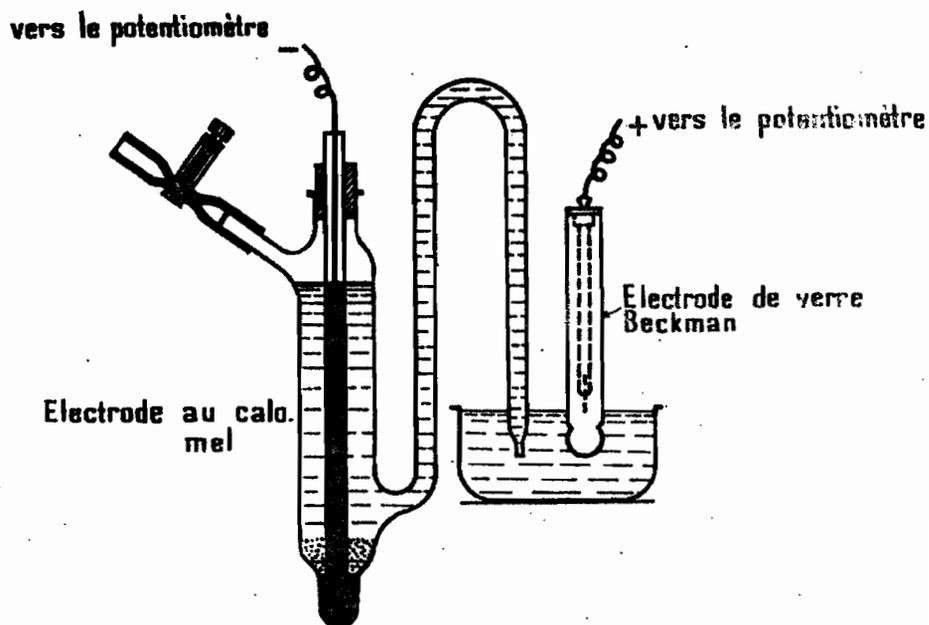


Fig III. Montage pour mesures

L'électrode-tube au calomel de BECKMAN est schématiquement représentée par la figure IV sur un montage prêt pour des mesures.

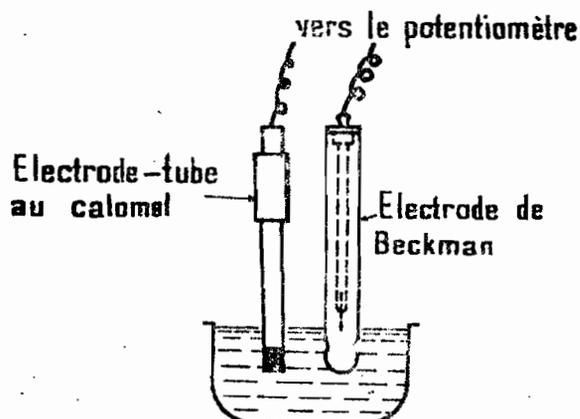


Fig IV. Montage prêt pour mesures

Le calcul du pH par l'intermédiaire des forces électromotrices nécessite des calculs fastidieux. Aussi a-t-on résolu le problème en construisant des potentiomètres permettant des lectures directes de pH ou de tension (pH-mètre, millivoltmètre). Ils comportent un cadran gradué d'une part en millivolts (cf potentiomètre PROLABO D6) ; ainsi on a la latitude de mesurer soit les pH soit les tensions des substances.

Avant d'effectuer les mesures, on commence par étalonner l'appareil en plongeant les électrodes dans une solution tampon de pH connu et assez voisin du pH à mesurer. Dans notre laboratoire où il arrive des échantillons de sols plutôt acides, de pH variant de 4,5 à 6,5 en général avec rarement des pointes à pH 7 ou 7,5, nous avons adopté le tampon phosphate monopotassique-phosphate disodique de MICHAELIS qui se prépare comme suit :

- a) Phosphate monopotassique : pur pour analyses  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  
PM = 136,09

Préparer une solution M/30 soit N/10

$$\frac{136,09}{30} = 4,536 \text{ g/l}$$

b) Phosphate disodique : pur pour analyses

Préparer une solution M/30 soit N/10

S'il s'agit de : 1°/  $\text{Na}_2\text{HPO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$  P.M. = 178,008

prendre 5,934 g pour un litre

2°/  $\text{Na}_2\text{HPO}_4, 12\text{H}_2\text{O}$  P.M. = 358,168

prendre 11,939 g pour un litre

Le tableau II donne les proportions du tampon aux phosphates de Michaelis avec le pH correspondant.

Phosphate mono- K N/10	Phosphate di - Na N/10	Valeur du pH
32 parties	1 partie	5,2
16 "	1 "	5,5
8 "	1 "	5,8
4 "	1 "	6,1
2 "	1 "	6,4
1 "	1 "	6,7

Phosphate mono. K N/10	Phosphate di - Na N/10	Valeur du pH
1 partie	2 parties	7,0
1 "	4 "	7,3
1 "	8 "	7,7
1 "	16 "	8,0
1 "	32 "	8,3

Tableau II : tampon aux phosphates

N.B. Avant d'employer les produits, s'assurer qu'ils répondent bien aux formules données ci-dessus et qu'ils sont purs pour analyses.

Mode d'emploi du potentiomètre PROLABO D6 : voir la notice d'utilisation livrée avec l'appareil.

Mode opératoire : La seconde Commission de l'Association Internationale pour la Science du sol a défini en 1930 les conditions d'application de l'électrode à quinhydrone à la détermination de la réaction des sols. L'électrode à quinhydrone ne convenant pas à tous les sols est remplacée par l'électrode de verre qui se prête à tous les cas. Dans un bécher de 50 ml, on introduit exactement 10 g de terre séchée à l'air et tamisée à 2 millimètres. On y ajoute 25 ml d'eau distillée (dans le cas de pH eau) ou 25 ml de chlorure de potassium normal (dans le cas de pH HCl). De toute façon, on doit avoir entre la terre et le liquide de suspension le rapport : sol/eau = 1/2,5 ou sol/KCl = 1/2,5. On mélange bien par agitation, couvre d'un verre de montre, attend une heure avant de commencer les mesures.

Mesure :

#### Etalonnage de l'appareil

Dans cinq béchers de 50 ml, numérotés de 1 à 5, préparer suivant le tableau II, les tampons aux phosphates de pH suivants : 1 - pH 5,2 ; 2 - pH 5,8 ; 3 - pH 6,4 ; 4 - pH 7,0 et 5 - pH 7,7. Après une demi-heure de mise sous tension de l'appareil, on vérifie le réglage du zéro électrique par rapport à l'étalon incorporé.

Ce réglage terminé, on immerge les électrodes dans le 1er bécher, on appuie sur le bouton mesure et on attend la stabilisation de l'indicateur du zéro. Si l'appareil n'indique pas le pH 5,2, on procède à une correction à l'aide du bouton de tarage. L'opération terminée, on appuie sur le bouton de zéro, retire le bécher, rince bien les électrodes à l'eau distillée au moyen d'un jet de pissette et passe au 2e bécher et ainsi de suite jusqu'au 5e.

L'étalonnage est ainsi terminé et on passe à la solution à étudier. Il ne faut plus toucher au bouton de tarage pendant la mesure proprement dite.

La suspension de sol est agitée et on y fait plonger les électrodes. On attend une minute, règle le zéro, attend deux minutes, règle à nouveau le zéro électrique. On continue ainsi jusqu'à l'équilibre, c'est-à-dire jusqu'à ce que les indications de l'appareil ne varient plus. On note la valeur trouvée de pH. On rince les électrodes à l'eau distillée et continue l'opération sur l'échantillon suivant. Après avoir passé environ vingt échantillons, il faut refaire l'étalonnage avant de continuer.

#### B) Méthode colorimétrique :

Elle procède par emploi d'indicateurs colorés et se divise en deux méthodes : 1° la méthode colorimétrique avec tampons

(la plus importante des deux) et 2° la méthode colorimétrique sans tampons.

### 1) Méthode colorimétrique avec tampons

La détermination colorimétrique du pH à l'aide de tampons nécessite l'emploi de solutions d'indicateurs et la possession de solutions de pH connu (solutions tampons) qui serviront de solutions de comparaison. La méthode est due à S.P.L. Sørensen dans les "Etudes enzymatiques II". Dans une série de tubes à essais identiques, on place des volumes égaux (10 cc par exemple) d'un certain nombre de solutions tampon de pH connus couvrant un certain domaine de l'échelle des pH. On place les tubes sur un support et ajoute au contenu de chacun d'eux une même quantité d'une solution d'indicateur qui vire dans l'intervalle du pH couvert par les tampons employés. En même temps, on prépare dans un autre tube identique aux premiers, un mélange de 10 cc de la solution à étudier avec la même quantité de la solution d'indicateur que dans les autres tubes : la solution prend une couleur bien définie.

On amène le tube sur le support et le promène parmi les autres jusqu'à ce qu'on l'ait placé entre deux tubes dont les couleurs sont les plus voisines de la sienne. Si par exemple les pH des deux tubes sont respectivement de 5,2 et 5,4, le pH de la solution étudiée est compris entre 5,2 et 5,4. La méthode n'est applicable qu'aux solutions claires ne présentant aucun trouble ni aucune coloration. (Pour plus ample information, consulter l'ouvrage "Théorie, mesure et applications du pH de Jorgensen H. traduit de l'Allemand par Guéron J.).

### 2) Méthode colorimétrique sans tampons

Cette méthode est due à Michaelis ; pour l'utiliser, il faut disposer d'indicateurs monocolores et connaître leur constante de dissociation K dont on emploie le cologarithme.

L'étude détaillée de la méthode ne saurait trouver sa place dans cette technique, aussi renvoyons-nous le lecteur aux ouvrages spécialisés. (voir Bibliographie).

### Emploi des indicateurs colorés en volumétrie :

Dans les laboratoires, les indicateurs colorés sont très couramment employés, non pour la détermination du pH, mais dans les dosages volumétriques et surtout en alcalimétrie-acidimétrie. On sait qu'un indicateur donné change de teinte à un pH défini, or en alcalimétrie-acidimétrie, c'est la notion de changement de pH qui est en jeu. Au cours de cette variation de pH, celui-ci passe par des valeurs correspondant à la zone de sensibilité (zone de virage) de tel ou tel indicateur. Donc le choix d'un

indicateur coloré pour un dosage est déterminé par le domaine du pH du sel qui doit en résulter.

Dans ce qui suit, nous exceptons les réactions d'oxydo-réduction (manganimétrie, chromimétrie, iodométrie dans certains cas) qui sont en général auto-indicatrices et nous ne verrons en détail que les réactions d'alcalimétrie-acidimétrie. Ces réactions nécessitent l'emploi d'indicateur externe : c'est-à-dire l'emploi d'une substance étrangère qui n'intervient dans le dosage que par son changement de teinte à un pH connu.

Les indicateurs internes sont monocolores en général, c'est-à-dire qu'ils virent du coloré à l'incolore et vis-versa.

Les indicateurs externes dont la teinte est fonction du pH, peuvent être :

1° Monocolores : c'est-à-dire coloré à une certaine échelle de pH, devient incolore à une autre échelle de pH .

Exemple : La phénolphtaléine ou la phtaléine du phénol est incolore en milieu acide et rouge en milieu basique. La thymolphtaléine est incolore en milieu acide et bleu en milieu basique.

2° Bicolores : C'est-à-dire qu'ils subissent un changement de teinte avec la variation de la valeur du pH.

Exemple : L'hélianthine, ou méthylorange ou orangé poirrier n° 3 est rouge en milieu acide et jaune-orange en milieu basique.

Le tournesol est rouge en milieu acide et bleu en milieu basique.

Le changement de teinte des indicateurs colorés a lieu dans un domaine de pH connu (zone de virage) pour un indicateur donné et qui couvre une échelle de pH plus ou moins étendue suivant l'indicateur ; ainsi la zone de virage de l'hélianthine va de pH 3,1 à 4,4 ; celle du bleu de bromothymol de pH 6,0 à 7,6 ; celle du tournesol de pH 5,0 à 8,0 , etc..

Le choix de l'indicateur pour un dosage donné tient compte : 1°) de la netteté du virage ; 2°) du pH de virage. Ainsi, un même indicateur ne sera pas employé pour le dosage d'un acide fort et d'un acide moyen ou faible ; il en est de même pour le dosage d'une base forte et d'une base moyenne ou faible.

Quelques exemples :

1°) Acides forts : L'hélianthine, le violet de méthyle et l'alizarine sulfonate de sodium, ne sont influencés que par les acides forts. Pour le dosage de ces acides par une base

forte, on peut prendre l'hélianthine comme indicateur. Exemples d'acides forts : acide chlorhydrique, acide nitrique, les deux acidités de l'acide sulfurique, la première acidité de l'acide phosphorique, la première acidité de l'acide sulfureux, etc. Il est donc possible de doser les acides forts en présence d'acides moyens ou faibles en prenant l'hélianthine comme indicateur.

2°) Acides forts et moyens : La phénolphthaléine et le tournesol sont influencés à la fois par les acides forts et par les acides moyens. Pour le dosage de ces acides par une base alcaline, on peut prendre la phénolphthaléine ou le tournesol comme indicateur :

Exemple : a) acides forts (voir exemples précédents)

b) acides moyens : 2<sup>e</sup> acidité phosphorique, 2<sup>e</sup> acidité de l'acide sulfureux, 1<sup>ère</sup> acidité carbonique, les 3 acidités citriques, etc. On peut doser les acides forts et moyens en présence d'acides faibles avec le tournesol ou la phénolphthaléine comme indicateur.

3°) Acides forts, moyens et faibles : Le bleu C<sub>4</sub>B Poirrier est influencé à la fois par les acides forts, par les acides moyens et par les acides faibles, mais il manque de netteté, aussi sert-il plutôt à marquer une acidité qu'à faire un dosage.

Exemples d'acides faibles : 3<sup>e</sup> acidité de l'acide phosphorique, acide borique, 2<sup>e</sup> acidité carbonique, acide cyanhydrique, acide phénique ou phénol, acide sulfhydrique ou hydrogène sulfuré, etc.

Le tableau III indique l'échelle de pH couverte par la zone de virage des indicateurs colorés et on peut utilement s'y référer pour le choix de l'indicateur à employer pour un dosage, suivant que l'acide intéressé est fort, moyen ou faible.

Préparation des indicateurs.- Le mode de préparation des solutions d'indicateurs est résumé dans le tableau III.

Tableau III - Indicateurs d'après Michaelis, Clark et Lubs, Sørensen modifiés par Kordatski

Nom de l'indicateur	pH limites de virage	Teintes de virage	Concentration des solutions d'indicateurs
Hélianthine	3,1-4,4	rouge jaune-orange	0,1 % dans l'eau
Tournesol	5,0-8,0	rouge bleu	1 % dans l'eau
Rouge Congo	3,0-5,2	bleu-violet rouge	0,1 % dans l'eau
Jaune diméthyle	2,9-4,0	rouge jaune	0,1 % dans l'eau
Tropéoline OO	1,3-3,0	rouge jaune	0,01 % dans l'eau
$\alpha$ -dinitrophénol	2,4-4,4	incolore jaune	0,05 % dans l'eau
Bleu de bromophé- nol	3,0-4,6	jaune bleu-violet	0,1 % dans l'eau
Bleu de thymol	<del>1,2-2,8</del> 8,0-9,6	<del>rouge jaune</del> jaune bleu	0,1 % dans alcool à 20 %
Bleu de bromo- thymol	6,0-7,6	jaune bleu	0,1 % dans alcool à 20 %
Rouge de méthyle	4,4-6,2	rouge jaune	0,2 % dans alcool à 70 %
Rouge de phénol	6,8-8,4	jaune rouge	0,1 % dans alcool à 20 %
Phénolphthaléine	<del>8,5-10,5</del> 8,2-10,0	<del>incolore rouge</del> incolore rouge	<del>0,04 % dans alcool à 30 %</del> 0,1 % dans alcool à 95 %
Thymolphthaléine	9,3-10,5	incolore bleu	0,1 % dans alcool à 95 %
O.ocrésolphthaléine	8,2-9,8	incolore rouge	0,1 % dans alcool à 95 %
Jaune d'alizarine R.	10,0-12,1	jaune violet	0,1 % dans alcool à 95 %
Jaune d'alizarine G.G.	10,0-12,0	incolore jaune	0,05 % dans alcool à 50 %

Le tableau III bis de la page 71 représente graphiquement les zones de virages des indicateurs colorés.

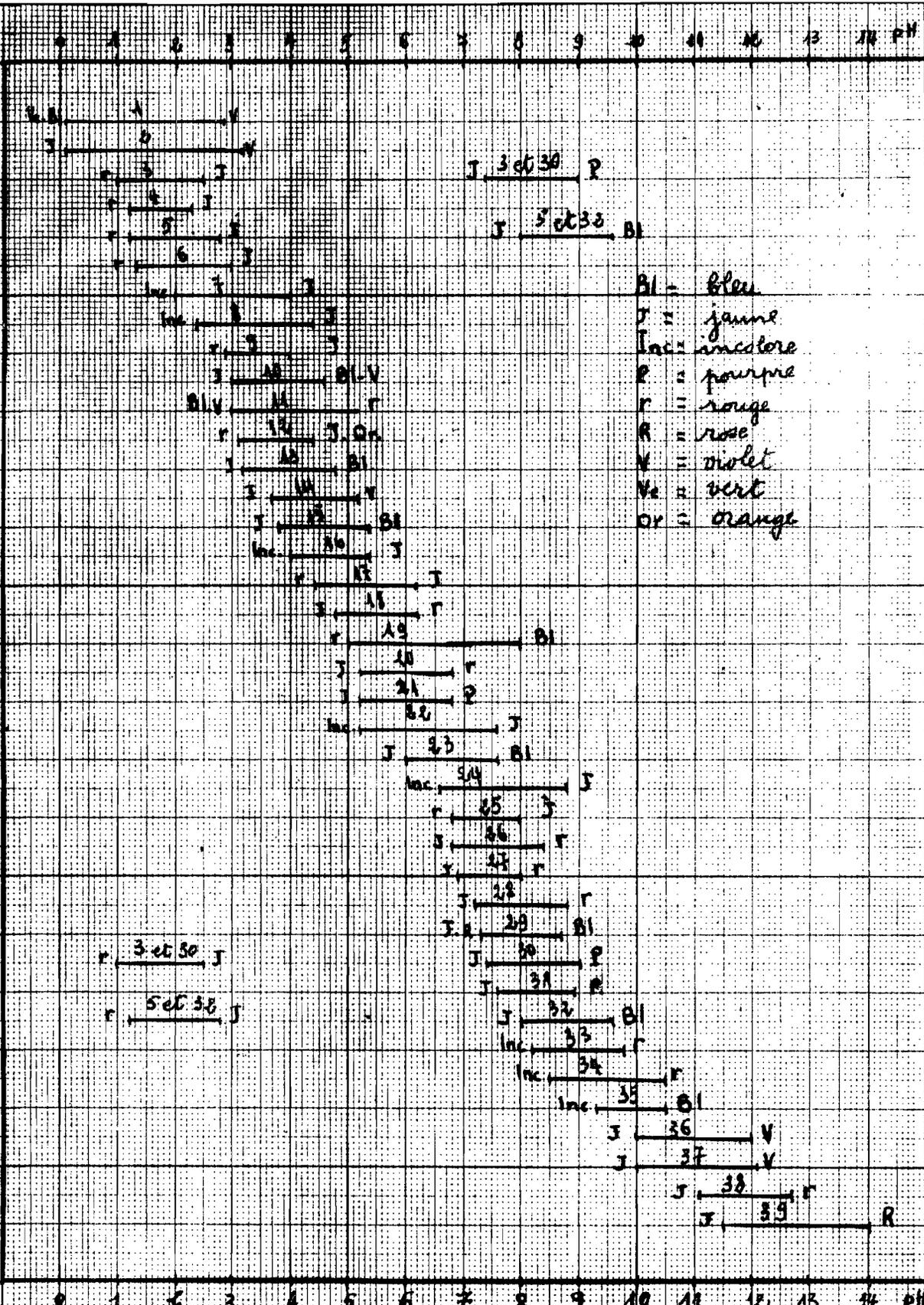


Tableau 11 bis : Tableau synoptique des zones de virage des indicateurs colorés

LISTE DES INDICATEURS DU TABLEAU III BIS

-----

1 - Mauvéine ; 2 - Violet de méthyle ; 3 - Pourpre de Métacrésol ;  
4 - Jaune de Métanine extr. ; 5 - Bleu de Thymol ; 6 - Tropéoline 00 ; 7 -  $\beta$ -dinitrophénol ; 8 -  $\gamma$ -dinitrophénol ; 9 - Jaune diméthyle ; 10 - Bleu de bromophénol ; 11 - Rouge Congo ;  
12 - Méthylorange ou Hélianthine ; 13 - Bleu de bromochlorophénol ; 14 - Alizarine sulfonate de sodium ; 15 - Vert de bromocrésol ; 16 -  $\delta$ -dinitrophénol ; 17 - Rouge de méthyle ;  
18 - Rouge de chlorophénol ; 19 - Tournesol ; 20 - Rouge de bromophénol ; 21 - Pourpre de bromocrésol ; 22 - Para-nitriphénol ; 23 - Bleu de bromothymol ; 24 Méta-nitrophénol ; 25 - Rouge neutre ; 26 - Rouge de phénol ; 27 - Acide rosolique ; 28 - Rouge de crésol ; 29 -  $\gamma$ -naphtolphtaléine ; 30 - pourpre de métacrésol ; 31 - Tropéoline 000 ; 32 - Bleu de thymol ;  
33 - Ortho-crésolphtaléine ; 34 - Phénolphtaléine ; 35 Thymolphtaléine ; 36 - Jaune d'alizarine G.G. ; 37 - Jaune d'alizarine R. ; 38 - Tropéoline 0 ; 39 - Orangé G.G.

Remarques : 1°) Le pourpre de métacrésol présente deux zones de virage, le premier de pH 1 à 2,5 et le second de pH 7,4 à 9,0.

2°) Le bleu de thymol possède aussi deux zones de virage, le premier de pH 1,2 à 2,8 et le second de pH 8,0 à 9,6.

D'après ce qui a été dit plus haut, ces deux indicateurs peuvent servir pour le dosage des acides forts et des acides moyens à l'aide d'une base forte.

Les dessins sont exécutés sur modèle par Mr BIDIMA Jules de la Section de Cartographie.

BIBLIOGRAPHIE SOMMAIRE

-----

I.- pH

- 1.- JORGENSEN H. Théorie, mesure et applications du pH - Traduit de l'Allemand par J. GUERON, 1950; Dunod Ed. Paris.
- 2.- QUELET R. Précis de chimie - 1 - Chimie Générale, 4e édition 1958; 254 à 260. Presses Universitaires de France-Paris.
- 3.- BRUNEL A. Traité Pratique de Chimie Végétale t. 1, 1948; 271 à 330. Ed. Imprimerie Georges Frère à Tourcoing.
- 4.- MATHIEU H. Manuel d'analyse chimique volumétrique, 3e édition 1946; 55 à 64; MASSON et Cie Ed. Paris.

II.- Recommandations préliminaires

- BRUNEL A. Traité Pratique de Chimie Végétale t. I , 1948; 13 à 21, 27.

III.- Humidité et perte au Feu

- BRUNEL A. Traité Pratique de Chimie Végétale t. II, 1948 ; 294-295, 323, 348-349.

IV.- Carbone

- BRUNEL A. Traité Pratique de Chimie Végétale t. II, 1948 ; 350 à 354.

V.- Azote

- BRUNEL A.- Traité Pratique de Chimie Végétale t. II, 1948 ; 354, 441 à 447.

VI.- Phosphore total

- BRUNEL A. Traité Pratique de Chimie Végétale t. II, 1948; 386-387.

VII.- Carbonates

- BRUNEL A.- Traité Pratique de Chimie Végétale t. II, 1948; 342-343.

VIII.- Bases et acides

- JOUSSET J.- Aide-mémoire Dunod- Chimie t. III, 1957; 66e édition.

## A P P E N D I C E

Données numériques concernant les acides et bases usuels.

Les chiffres des principales formes commerciales et de laboratoire sont théoriques ; aussi pour la préparation, il convient de ne pas tenir compte des décimales et d'arrondir au chiffre supérieur.

S'il s'agit de la confection de solution d'une certaine normalité destinée à un dosage quantitatif, il faut ensuite calculer sa normalité exacte à l'aide d'une solution étalon ou de normalité connue.

Pour la plupart des corps, il est dressé un tableau classique donnant la correspondance entre les poids spécifiques, les degrés Baumé et les normalités.

Dans les formes de laboratoire, on trouve des expressions indiquant la proportion de produits entrant dans une préparation.

Par convention, le pourcentage exprimé en n% s'entend en poids. (Exemples : 10 %, 15 %, etc). Lorsqu'il s'agit d'un % en volume, le produit désigné porte la mention (dilué) et la grandeur de la dilution est précisée par une fraction ; par exemple dilué au 1/10e, dilué au 1/2, etc).

Densités de l'acide chlorhydrique calculées à  
15°C par rapport à l'eau à 4°C.

-----

Densités	Degrés Baumé	1 litre contient en grammes de			
		HCl	Acide à 20° Bé	Acide à 21° Bé	Acide à 22° Bé
1,080	10,6	174	543	518	493
1,090	11,9	197	615	587	558
1,100	13,0	220	686	654	622
1,110	14,2	243	758	723	687
1,120	15,4	267	831	793	754
1,130	16,5	291	906	865	822
1,140	17,7	315	982	937	891
1,150	18,8	340	1.059	1.011	961
1,160	19,9	366	1.139	1.087	1.033
1,163	20,0	373	1.163	1.109	1.054
1,170	20,9	391	1.220	1.163	1.106
1,171	21,0	394	1.227	1.171	1.113
1,180	22,0	418	1.301	1.241	1.180
1,190	23,0	443	1.380	1.317	1.252
1,200	24,0	469	1.462	1.395	1.326

Formes commerciales de l'acide chlorhydrique HCl PM = 36,465

Désignation de l'acide	Degrés Baumé	Densités 15/4	Norma- lité	HCl en g contenu dans l'acide désigné	
				Pour 100 g	Pour 1000 cc
Ordinaire ou Technique	20-21°	1,17	11 N	33,4	391
Pur	22-23°	1,19	12 N	37,2	443
Pur fumant p.a.	22-23° (21,7° à 22,7°)	1,19 (1,177 à 1,186)	12 N	37,2 (35,5 à 37,25)	443

Formes de laboratoire

Les produits chimiques sont souvent sujets à des dilutions conduisant à des concentrations nécessitées par un emploi déterminé.

Ainsi le tableau suivant donne quelques exemples de préparations HCl - eau.

Désignation de l'acide	En poids		En volume		En volume q. s. p. 1000 ml
	Poids en g de HCl	Poids en g de HCl p.a.	CC de HCl pur p.a.	CC d'eau distillée	CC de HCl pur p.a.
acide normal	36,5	98,0	82,3	917,7	82,3
acide à 10 %	10	26,8	22,5	90	200
acide { au 1/10	4,43	11,9	10	90	100
dilué { au 1:2	22,15	59,5	50	50	500

Dans la dernière colonne, les volumes sont amenés à 1000 cc avec de l'eau distillée.

Caractéristiques du produit pur pour analyses

L'acide chlorhydrique pur pour analyses doit être incolore, limpide et ne pas présenter de dépôt. En ce qui concerne les impuretés, les flacons de produits purs pour analyses portent généralement une étiquette mentionnant le pourcentage maximum des impuretés tolérées suivant les normes du Congrès de 1922.

Densités de l'acide nitrique calculées à 15°C  
par rapport à l'eau à 4°C.

-----

Densités	Degrés Baumé	1 litre contient en grammes de			
		HNO <sub>3</sub>	Acide 36° Bé	Acide 40° Bé	Acide 48,5° Bé
1,170	21,0	326	617	526	334
1,180	22,0	247	657	560	356
1,190	23,0	367	695	593	376
1,200	24,1	388	735	627	398
1,210	25,0	409	775	661	419
1,220	26,0	430	815	695	441
1,230	27,0	452	856	730	466
1,240	27,9	475	900	767	487
1,250	28,9	498	943	804	511
1,260	29,8	521	987	841	534
1,270	30,7	544	1.031	879	558
1,280	31,6	568	1.077	918	583
1,290	32,4	593	1.123	957	608
1,300	33,3	617	1.169	997	633
1,310	34,2	643	1.218	1.038	659
1,320	35,0	669	1.268	1.080	686
1,330	35,8	697	1.320	1.126	715
1,3324	36,0	704	1.333	1.137	722
1,340	36,6	725	1.373	1.171	744
1,350	37,4	753	1.427	1.216	772
1,360	38,2	783	1.483	1.265	803
1,370	39,0	814	1.543	1.314	835
1,380	39,7	846	1.603	1.366	868
1,3835	40,0	857	1.623	1.383	879
1,390	40,5	879	1.665	1.420	902
1,400	41,2	914	1.731	1.476	937
1,410	42,0	952	1.803	1.537	976
1,420	42,7	991	1.877	1.600	1.016
1,430	43,4	1.032	1.955	1.667	1.058
1,440	44,1	1.075	2.037	1.736	1.103
1,450	44,8	1.121	2.123	1.810	1.150
1,460	45,5	1.168	2.212	1.886	1.198

Densités	Degrés Baumé	1 litre contient en grammes de			
		HNO <sub>3</sub>	Acide 36° Bé	Acide 40° Bé	Acide 48,5° Bé
1,470	46,1	1.219	2.309	1.969	1.250
1,480	46,8	1.274	2.413	2.058	1.307
1,490	47,5	1.335	2.528	2.156	1.369
1,500	48,1	1.411	2.672	2.278	1.447
1,506	48,5	1.457	2.759	2.353	1.494
1,510	48,7	1.481	2.805	2.392	1.519
1,520	49,4	1.515	2.869	2.447	1.554

Formes commerciales de l'acide nitrique HNO<sub>3</sub> PM = 63,016

Désignation de l'acide	Degrés Baumé	Densités 15/4	Normalité	HNO <sub>3</sub> en g contenu dans l'acide désigné	
				Pour 100 g	Pour 1000 cc
Acide ordinaire	36°	1,33	11,2 N	52,8	704
	40°	1,38	13,6 N	61,9	857
Acide pur p.a.	36°	1,33 (1,325 à 1,335)	11,2 N	52,8 (52,4 à 54)	704
	40°	1,38 (1,375 à 1,395)	13,6 N	61,9 (61,5 à 65,5)	857
Acide pur fumant	48°	1,49	22,3 N	94,1	1.411
Acide pur fumant p.a.	48°	1,49 (1,49 à 1,50)	22,3 N	94,1 (93 à 97)	1.411

FORMES DE LABORATOIRE

Désignation de l'acide	En poids			En volume				En volume q.S.P. 1000 cc		
	Poids en g de HNO <sub>3</sub>	Poids en g de HNO <sub>3</sub> pur p.a. 36° Bé	Poids en g de HNO <sub>3</sub> pur p.a. 40° Bé	cc HNO <sub>3</sub> pur p.a. 36° Bé	cc eau distillée	cc HNO <sub>3</sub> pur p.a. 40° Bé	cc eau distillée	cc HNO <sub>3</sub> pur p.a. 36° Bé	cc HNO <sub>3</sub> pur p.a. 40° Bé	
Acide normal	63,02	119,3	101,8	89,5	910,5	73,5	926,5	89,5	73,5	
Acide à 10 %	10	18,9	16,1	14,2	90	11,7	90	136,2	114,6	
Acide dilué	au 1/10e	7,04 8,57	13,3	13,8	10	90	10	90	100	100
	au 1/2	35,2 42,85	66,5	69	50	50	50	50	500	500

Dans les deux dernières colonnes, les volumes sont amenés à 1.000 cc avec de l'eau distillée.

Caractéristiques du produit pur pour analyses

L'acide nitrique pur pour analyses à 36° Bé et à 40° Bé doit être incolore, limpide et ne pas présenter de dépôt. L'acide fumant à 48° Bé ne doit pas non plus présenter de dépôt, mais il présente une coloration rouge rutilante due au peroxyde d'azote.

Comme nous l'avons déjà signalé pour l'acide chlorhydrique, le flacon d'acide nitrique pur pour analyses est muni d'une étiquette donnant les caractéristiques du point de vue des impuretés tolérées suivant les normes du Congrès de 1922.

Il existe également l'acide nitrique pur pour toxicologie à 40° Bé, exempt de plomb.

Densités de l'acide sulfurique calculées à 15° C  
par rapport à l'eau à 4° C

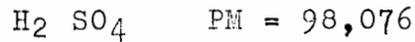
Densités	Degrés Baumé	1 litre contient en g de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Densités	Degré Baumé	1 litre contient en g de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
1,200	24,0	328	1,550	51,2	996
1,210	25,0	346	1,560	51,8	1.017
1,220	26,0	364	1,570	52,4	1.038
1,230	26,9	382	1,580	53,0	1.058
1,240	27,9	400	1,590	53,6	1.078
1,250	28,8	418	1,600	54,1	1.099
1,260	29,7	435	1,610	54,7	1.120
1,270	30,6	454	1,620	55,2	1.141
1,280	31,5	472	1,630	55,8	1.162
1,290	32,4	490	1,640	56,3	1.182
1,300	33,3	510	1,650	56,9	1.204
1,310	34,2	529	1,660	57,4	1.225
1,320	35,0	548	1,670	57,9	1.246
1,330	35,8	567	1,680	58,4	1.268
1,340	36,6	586	1,690	58,9	1.289
1,350	37,4	605	1,700	59,5	1.312
1,360	38,2	624	1,710	60,0	1.334
1,370	39,0	643	1,720	60,4	1.357
1,380	39,8	662	1,730	60,9	1.381
1,390	40,5	682	1,740	61,4	1.404
1,400	41,2	702	1,750	61,8	1.427
1,410	42,0	721	1,760	62,3	1.451
1,420	42,7	740	1,770	62,8	1.478
1,430	43,4	759	1,780	63,2	1.504
1,440	44,1	779	1,790	63,7	1.534
1,450	44,8	798	1,800	64,2	1.564
1,460	45,4	817	1,810	64,6	1.598
1,470	46,1	837	1,820	65,0	1.639
1,480	46,8	856	1,830	65,4	1.685
1,490	47,4	876	1,840	65,9	1.759
1,500	48,1	896	1,8410	65,9	1.774
1,510	48,7	916	1,8410	65,9	1.808
1,520	49,4	936	1,8400	65,9	1.816
1,530	50,0	957	1,8390	65,9	1.823
1,540	50,6	977	1,8380	66,0	1.838

Tableau des densités et concentrations des solutions  
sulfuriques (voir verso).-

- VIII -

Densités	Degrés Baumé	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> en g/l	H <sub>2</sub> O en g/l	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> %
1,190	23	310	880	26,04
1,200	24	328	872	27,32
1,210	25	346	864	28,58
1,220	26	364	856	29,84
1,230	27	382	848	31,25
1,241	28	401	840	32,40
1,252	29	421	831	33,62
1,263	30	441	822	34,84
1,274	31	461	813	36,17
1,285	32	483	802	37,45
1,297	33	503	794	38,85
1,308	34	526	782	40,15
1,320	35	548	772	41,50
1,332	36	572	760	42,90
1,345	37	596	749	44,28
1,357	38	619	738	45,60
1,370	39	643	727	46,94
1,383	40	669	714	48,45
1,397	41	695	702	49,85
1,410	42	721	689	51,15
1,424	43	749	675	52,50
1,438	44	777	656	54,20
1,453	45	805	648	55,30
1,468	46	834	634	56,90
1,489	47	863	620	58,10
1,498	48	894	604	59,54
1,514	49	926	588	61,12
1,530	50	958	572	62,50
1,540	51	990	550	63,98
1,563	52	1.022	541	65,35
1,580	53	1.054	526	66,71
1,597	54	1.091	506	68,28
1,615	55	1.128	487	69,89
1,634	56	1.168	466	71,57
1,652	57	1.210	442	73,02
1,671	58	1.252	419	74,67
1,691	59	1.295	398	76,44
1,711	60	1.340	370	78,04
1,732	61	1.388	344	80,02
1,753	62	1.439	314	81,86
1,774	63	1.493	281	83,90
1,796	64	1.551	245	86,30
1,819	65	1.640	179	90,05
1,838	66	1.838	0	99,95

Formes commerciales de l'acide sulfurique



Désignation de l'acide	Degrés Baumé	Densités 15/4	Normalité	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> en g contenu dans l'acide désigné	
				Pour 100 g	Pour 1.000 cc
acide ordinaire	65-66°	1,82	33 N	90	1.639
acide pur	65-66°	1,83	34 N	92,1	1.685
acide pur p.a.	65-66 65,9	(1,835 à 1,837) 1,835	35 N	93,56 95 min	1.717

On distingue également l'acide sulfurique de NORDHAUSEN qui renferme 20 p.100 d'anhydride et l'acide sulfurique fumant ou oléum qui contient 60 p.100 d'anhydride.

Formes de laboratoire

Désignation de l'acide	En poids		En volume		En volume q.s.p. 1000 cc	
	Poids en g de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Poids en g de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pur p.a.	cc de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pur p.a.	cc d'eau distillée	cc H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pur p.a.	
acide normal	49,04	52,4	28,55	971,45	28,55	
acide à 10 %	10	10,6	5,8	90	61,8	
acide dilué	{ au 1/10	17,17	18,3	10	90	100
	{ au 1/2	85,85	91,5	50	50	500

Dans la dernière colonne, les volumes sont amenés à 1.000 cc avec de l'eau distillée.

Caractéristiques du produit pur pour analyses

L'acide sulfurique pur pour analyses doit être incolore, sirupeux et ne présenter aucun dépôt.

Le produit pur pour analyses est accompagné d'une notice collée sur le flacon et donnant le pourcentage des impuretés tolérées suivant les normes du Congrès de 1922.

Densités à 20° C par rapport à l'eau à 4° C  
des solutions aqueuses d'acide acétique.

Acide acétique %	D 20/4	Acide acétique %	D 20/4	Acide acétique %	D 20/4	Acide acétique %	D 20/4
0	0,9983	26	1,0336	52	1,0590	78	1,0700
1	0,9997	27	1,0348	53	1,0597	79	1,0700
2	1,0012	28	1,0360	54	1,0604	80	1,0699
3	1,0026	29	1,0372	55	1,0611	81	1,0698
4	1,0041	30	1,0383	56	1,0618	82	1,0696
5	1,0055	31	1,0394	57	1,0624	83	1,0694
6	1,0069	32	1,0405	58	1,0630	84	1,0691
7	1,0084	33	1,0416	59	1,0636	85	1,0688
8	1,0098	34	1,0426	60	1,0642	86	1,0684
9	1,0112	35	1,0437	61	1,0648	87	1,0679
10	1,0126	36	1,0448	62	1,0653	88	1,0674
11	1,0140	37	1,0458	63	1,0658	89	1,0668
12	1,0154	38	1,0468	64	1,0663	90	1,0660
13	1,0168	39	1,0478	65	1,0667	91	1,0652
14	1,0181	40	1,0488	66	1,0671	92	1,0643
15	1,0195	41	1,0498	67	1,0675	93	1,0632
16	1,0208	42	1,0507	68	1,0679	94	1,0620
17	1,0222	43	1,0516	69	1,0683	95	1,0606
18	1,0235	44	1,0525	70	1,0686	96	1,0589
19	1,0248	45	1,0534	71	1,0689	97	1,0570
20	1,0261	46	1,0543	72	1,0691	98	1,0549
21	1,0274	47	1,0551	73	1,0693	99	1,0525
22	1,0287	48	1,0559	74	1,0695	100	1,0497
23	1,0299	49	1,0567	75	1,0697		
24	1,0312	50	1,0575	76	1,0699		
25	1,0324	51	1,0583	77	1,0700		

Formes commerciales de l'acide acétique



Désignation de l'acide	D 20/4	Acide %	Normalité	Acide acétique en g contenu dans l'acide désigné	
				P. 100 g	Pour 1000 cc
acide ordinaire	1,066	90	8,4 N	54,04	506,9
acide pur cristallisable	1,052	99,5	9,4 N	59,75	567,7
acide pur p.a.	1,0525	99,5	9,4 N	59,75	567,7

Formes de laboratoire de l'acide acétique

Désignation de l'acide	En poids			En volume				En volume q.S.P. 1000 cc	
	Poids en g $CH_3-COO H$	Poids en g de $CH_3-COO H$ à 54%	Poids en g de $CH_3-COO H$ pur p.a. à 59,7 %	cc acide pur à 54 %	cc d'eau distillée	cc acide pur p.a. à 59,7 %	cc d'eau distillée	cc acide pur à 54 %	cc acide pur p.a. à 59,7 %
acide normal	60,05	111,1	100,5	118,4	881,6	105,7	894,3	118,4	105,7
acide à 10 %	10	18,5	16,7	19,7	90	17,6	90	179,6	163,6
acide dilué { au 1/10e { au 1/2	5,06 5,68	10,6	10,5	10	90	10	90	100	100
	25,35 28,38	53,3	52,6	50	50	50	50	500	500

Caractéristiques du produit pur pour analyses :

L'acide acétique pur pour analyses doit être incolore et ne présenter aucun dépôt. Une notice l'accompagnant donne le pourcentage des impuretés tolérées suivant les normes du Congrès de 1922. Le commerce livre aussi l'acide acétique pur pour cryoscopie dont le point de congélation est de 16°4 minimum contre 15°8 minimum pour le produit pur p.a.

Teneur pour 100 des solutions d'acide orthophosphorique en  $H_3 PO_4$  et  $P_2O_5$  en fonction de la densité D 20/4. Tableau tiré de la page 523 de Traité pratique de Chimie végétale tome 1.

D 20/4	$H_3 PO_4$ %	$P_2O_5$ %	D 20/4	$H_3 PO_4$ %	$P_2O_5$ %
1,0038	1	0,726	1,1263	22	15,97
1,0092	2	1,452	1,1395	24	17,42
1,0200	4	2,904	1,1529	26	18,88
1,0309	6	4,356	1,1665	28	20,33
1,0420	8	5,808	1,1805	30	21,78
1,0532	10	7,260	1,216	35	25,41
1,0647	12	8,712	1,254	40	29,04
1,0764	14	10,16	1,293	45	32,67
1,0884	16	11,62	1,335	50	36,40
1,1008	18	13,07	1,379	55	40,03
1,1134	20	14,52	1,426	60	43,66

Formes commerciales de l'acide orthophosphorique

$H_3 PO_4$  PM = 98,004

Désignation de l'acide	D 20/4	Degrés Baumé	Normalité	Acide pur en g contenu dans l'acide désigné	
				Pour 100 g	Pour 1.000cc
acide ordinaire	1,58	53°	14,5 N	75	474,7
acide pur	1,71	60°	15,2 N	85	497,1
acide pur p.a.	1,71	60°	15,2 N	85	497,1

Formes de laboratoire

Désignation de l'acide	En poids			En Volume			En volume q. s. p. 1.000 cc		
	Poids en g de H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Poids en g de H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 53° Bé	Poids en g de H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 60° Bé	Poids en g de H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 53° Bé	cc eau dis- til- lée	cc H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> pur p.a. 60° Bé	cc eau distil- lée	cc H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> pur p.a. 53° Bé	cc H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> pur p.a. 60° Bé
acide normal	32,67	43,55	38,4	27,55	972,45	22,4	977,6	27,55	22,4
acide à 10 %	10	13,3	11,8	8,4	90	6,9	90	85,4	71,2
acide dilué { au 1/10 au 1/2	4,75	15,8	17,1	10	90	10	90	100	100
	4,97								
	23,73	79	85,5	50	50	50	50	500	500
	24,85								

Dans les deux dernières colonnes, les volumes sont amenés à 1.000 cc avec de l'eau distillée.

Caractéristiques du produit pur pour analyses :

L'acide orthophosphorique pur pour analyses doit être incolore, un peu sirupeux et ne présenter aucun dépôt. Il est accompagné d'une notice donnant le pourcentage des impuretés tolérées suivant les normes du Congrès de 1922.

Il existe également l'acide orthophosphorique pur cristallisé pour analyses dont le pourcentage est de 90 minimum en produit pur (soit 90 grammes pour 100 grammes de produit).

Densités des solutions aqueuses d'ammoniaque  
à 15° C par rapport à l'eau à 4° C

Densités	Degrés Baumé	1 litre contient en g de NH <sub>3</sub>	Densités	Degrés Baumé	1 litre contient en g de NH <sub>3</sub>
1,000	10	0,0	0,940	19	146,9
0,996	11	9,1	0,936	20	157,4
0,992	11	18,2	0,932	21	168,1
0,988	12	27,7	0,928	21	178,6
0,984	12	37,4	0,924	22	189,3
0,980	13	47,0	0,920	22	200,1
0,976	14	56,6	0,916	23	210,9
0,972	14	66,1	0,912	24	221,9
0,968	15	75,7	0,908	24	232,9
0,964	15	85,2	0,904	25	243,9
0,960	16	95,1	0,900	26	255,0
0,956	16	105,4	0,896	27	266,0
0,952	17	115,9	0,892	27	277,0
0,948	18	126,2	0,888	28	288,6
0,944	19	136,5	0,884	29	301,4

Formes commerciales d'ammoniaque NH<sub>4</sub>OH

PM = 35,048

Désignation de la base	Degrés Baumé	Densités 15/15	Normalité	NH <sub>3</sub> en g. contenu dans la base désignée	
				P. 100 g	Pour 1000 cc
NH <sub>4</sub> OH ordinaire	22°	0,92	11,7 N	21,7	199,9
NH <sub>4</sub> OH pure p.a.	22°	0,92	11,7 N	21,7	199,9
	25°	0,90	14,9 N	28,3	254,7

Formes de laboratoire :

Désignation de la base	En Poids			En volume				En volume q. s. p. 1.000 cc	
	Poids en g de NH <sub>3</sub>	Poids en g de NH <sub>4</sub> OH pure p.a. 22° Bé	Poids en g de NH <sub>4</sub> OH pure p.a. 25° Bé	cc de NH <sub>4</sub> OH pure p.a. à 22° Bé	cc d'eau distillée	cc de NH <sub>4</sub> OH pure p.a. 25° Bé.	cc eau distillée	cc NH <sub>4</sub> OH pure p.a. à 22° Bé	cc NH <sub>4</sub> OH pure p.a. à 25° Bé
NH <sub>4</sub> OH normale	17,03	78,3	60,1	85	915	66,7	933,3	85	66,7
NH <sub>4</sub> OH à 10 %	10	45,9	35,3	50	90	39,2	90	357,1	301,0
NH <sub>4</sub> OH } au 1/10e diluée } au 1/2	1,99								
	2,54	9,2	9	10	90	10	90	100	100
	99,95 127	46	45	50	50	50	50	500	500

Dans les deux dernières colonnes, les volumes sont amenés à 1.000 cc avec de l'eau distillée.

Caractéristiques du produit pur pour analyses

L'ammoniaque pure pour analyses à 22° et 25° Bé doit être incolore et limpide. Des précisions sur les impuretés accompagnent également le produit et doivent être en conformité avec les normes du Congrès de 1922.

Densités des solutions aqueuses de soude à 15° C  
par rapport à l'eau à 15° C

Densités	Degrés Baumé	1 litre contient en g de NaOH	Densités	Degrés Baumé	1 litre contient en g de NaOH
1,007	1	6,0	1,252	29	281,7
1,022	3	18,9	1,274	31	311,9
1,036	5	32,6	1,297	33	344,7
1,052	7	47,3	1,320	35	380,6
1,067	9	62,5	1,332	36	399,6
1,083	11	79,1	1,345	37	419,6
1,100	13	96,6	1,370	39	462,1
1,116	15	114,9	1,383	40	484,1
1,134	17	134,9	1,397	41	507,9
1,152	19	155,5	1,424	43	556,2
1,171	21	177,4	1,453	45	610,6
1,190	23	201,2	1,483	47	669,7
1,210	25	226,4	1,514	49	732,9
1,231	27	253,6			

Formes commerciales de lessive de soude : NaOH PM = 40,005

En plus de la soude en pastilles, en écailles ou en poudre, le commerce livre également cette base sous forme de solution aqueuse "lessive de soude". C'est de cette forme du produit qu'il s'agit dans ce qui suit.

Désignation de la base	Degrés Baumé	Densités 15/15	Normalité	NaOH en g contenue dans la base désignée	
				Pour 100 g	Pour 1.000cc
Lessive de soude ordinaire ou technique	36°	1,33	10 N	30	399,6
Lessive de soude pure pour analyses	36°	1,33	10 N	30	399,6
	40°	1,38	12,1 N	35	484,1

Forme de laboratoire

Désignation de la base	En Poids			En volume				En volume q.s.p. 1000cc	
	Poids en g de NaOH	Poids en g de NaOH pu re p.a. 36° Bé	Poids en g de NaOH pu re p.a. 40° Bé	cc de NaOH pure p.a. à 36° Bé	cc d'eau dis- til- lée	cc de NaOH pure p.a. à 40° Bé	cc d'eau distil- lée	cc NaOH pure p.a. 36° Bé	cc NaOH pure p.a. 40° Bé
Soude normale	40,00	133,9	114,3	100	900	82,6	917,4	100	82,6
Soude à 10 %	10	33,3	28,5	25	90	20,6	90	217,3	186,6
Soude (au 1/10 dilué)	3,99								
	4,84	13,3	13,8	10	90	10	90	100	100
(au 1/2)	19,98								
	24,2	66,5	69,1	50	50	50	50	500	500

Dans les deux dernières colonnes, les volumes sont amenés à 1.000 cc avec de l'eau distillée.

Caractéristiques du produit pur pour analyses

Les lessives de soude à 36° et à 40° Bé doivent être incolores et limpides.

Le pourcentage des impuretés tolérées doit respecter les normes du Congrès de 1922.

Densités des solutions aqueuses de potasse à 15°C par rapport à l'eau  
à 15° C

Densités	Degrés Baumé	1 litre contient en g de KOH	Densités	Degrés Baumé	1 litre contient en g de KOH
1,007	1	9	1,274	31	368
1,022	3	26	1,297	33	398
1,037	5	46	1,320	35	432
1,052	7	67	1,332	36	449
1,067	9	88	1,345	37	469
1,083	11	109	1,370	39	506
1,100	13	132	1,383	40	522
1,116	15	153	1,397	41	543
1,134	17	178	1,424	43	582
1,152	19	203	1,453	45	631
1,171	21	228	1,483	47	679
1,190	23	255	1,514	49	731
1,210	25	282	1,546	51	779
1,231	27	309	1,580	53	840
1,252	29	338	1,615	55	902

Formes commerciales de lessive de potasse : KOH PM = 56,104

En plus de la potasse caustique en pastilles ou en plaques, le commerce livre également le produit sous forme de solutions aqueuses concentrées appelées potasse lessive.

Désignation de la base	Degrés Baumé	Densités 15/15	Normalité	KOH en g contenue dans la base désignée	
				Pour 100 g	Pour 1000 cc
Lessive de potasse ordinaire ou technique	36°	1,33	8 N	33,7	449
Lessive de potasse pure pour analyse	36°	1,33	8 N	33,7	449
	40°	1,38	9,3 N	37,8	522

Formes de laboratoire

Désignation de la base	En poids			En volume				En volume q.s.p. 1000 cc		
	Poids en g de KOH	Poids en g de KOH pure p.a. à 36° Bé	Poids en g de KOH pure p.a. à 40° Bé	cc de KOH pure p.a. à 36° Bé	cc d'eau distillée	cc de KOH pure p.a. à 40° Bé	cc d'eau distillée	cc de KOH pure p.a. à 36° Bé	cc de KOH pure p.a. à 40° Bé	
Potasse normale	56,1	166,5	184,4	125	875	107,4	892,6	125	107,4	
Potasse à 10 %	10.	29,7	26,4	22,3	90	19,1	90	198,3	175,4	
Potasse diluée {	au 1/10	4,49	13,3	13,8	10	90	10	90	100	100
		5,22								
}	au 1/2	22,45	66,5	69	50	50	50	50	500	500
		26,1								

Dans les deux dernières colonnes, les volumes sont amenés à 1.000 cc avec de l'eau distillée.

Caractéristiques du produit pur pour analyses

Les lessives de potasse pure pour analyses à 36° Bé et à 40° Bé doivent être incolores et limpides.

Le pourcentage des impuretés tolérées doit respecter les normes du Congrès de 1922.

**CENTRE ORSTOM  
DE  
YAOUNDE**

**RECUEIL DE TECHNIQUES  
A L'USAGE DU PERSONNEL DE LABORATOIRES**

---

**2<sup>ème</sup> PARTIE**

**par C. N'GANDJUI**  
Laboratoire de Chimie et de Physique  
des Sols

PLAN DE LA DEUXIEME PARTIE DE  
" RECUEIL DE TECHNIQUES "

---

TABLE DES MATIERES

- Rappel de système d'unités de mesure	
Introduction : .....	1
<u>Système d'unités</u>	
A - Système C.G.S. ....	2
a) Unités fondamentales .....	2
b) Unités dérivées .....	2
c) Unités pratiques .....	3
B - Système M.T.S. ....	5
a) Unités fondamentales .....	5
b) Unités dérivées .....	5
C - Système M.Kp.S. ....	7
a) Unités fondamentales .....	7
b) Unités dérivées .....	7
D - Relations entre quelques unités .....	8 à 30
→ Le Chauffage et la Réfrigération	
I - Le Chauffage .....	31
A - Becs .....	31
a) Bec Bunsen et ses variantes .....	31
b) Bec MEKER .....	33
B - Bains .....	35
C - Etuves .....	35
D - Fours .....	37
E - Autoclaves .....	37
II - La réfrigération .....	40
A - Réfrigération par l'eau .....	40
B - Mélanges réfrigérants .....	41

**RAPPEL DE SYSTEME D'UNITES DE MESURE AVEC  
TABLEAUX DE CORRESPONDANCE**

---

**INTRODUCTION**

Mesurer une grandeur, c'est la comparer à une autre grandeur de même espère prise pour unité.

En établissant des relations simples entre les diverses unités, on réalise ce qu'on appelle un système cohérent d'unités. Dans un tel système, on fait choix d'unités fondamentales (au nombre de trois en général), définies arbitrairement, les autres unités, appelées unités dérivées, peuvent s'en déduire au moyen de conventions simples.

**Quelques symboles recommandés.**

1° <u>Longueur et aire ou superficie</u>		5° <u>Température</u>
m      mètre		°C    degré Celsius
a      are		°K    degré Kelvin
ha     hectare		°F    degré Fahrenheit
		°R    degré Rankine ou Réaumur
2° <u>Masse</u>		6° <u>Pression</u>
g      gramme		kg/cm <sup>2</sup> kilogramme par centimètre carré
t      tonne (1 000 kg)		cm Hg    centimètre de mercure
		mm Hg } millimètre de mercure
3° <u>Volume et capacité</u>		Torr    }
l      litre		atm     atmosphère
cm <sup>3</sup> centimètre cube (et non pas cc)		7° <u>Electricité et magnétisme</u>
4° <u>Temps</u>		A      ampère
s      seconde		C      coulomb
min    minute		C.a.    courant alternatif
h      heure		C.c.    courant continu
j      jour		Hz     cycles par seconde, hertz

eV	électron-volt		MW (e)	mégawatt (électrique)
F	farad		MW (th)	mégawatt (thermique)
G	gauss		S	Siemens (1 S = 1 mho)
H	henry		V	volt
J	joule		W	watt

### SYSTEME D'UNITES

On distingue trois systèmes d'unités : système CGS, système M.T.S. et le système M.Kp.S.

#### A - SYSTEME C.G.S. (centimètre, gramme, seconde).

Ce système a été adopté par le Congrès International des électriciens en 1881.

##### a) Unités fondamentales :

- Unité de longueur : centimètre (cm) ; c'est la centième partie du mètre international. Le mètre est la longueur à 0° comprise entre deux traits parallèles tracés sur une barre en platine iridié déposée au bureau international des Poids et Mesures à Sèvres.

- Unités de masse : gramme (g) ; c'est la millième partie de la masse du kilogramme étalon, en platiné iridié, déposé au Bureau international des Poids et Mesures. Le gramme est sensiblement la masse de 1 cm<sup>3</sup> d'eau pure à son maximum de densité, 4°C.

- Unité de temps : secondes (s) ; c'est la 1/86.400 partie du jour solaire moyen. (24 h = 1 440 minutes = 86 400 secondes).

##### b) Unités dérivées :

- Surface : centimètre carré (cm<sup>2</sup>) surface d'un carré ayant 1 centimètre de côté.

- Volume : centimètre cube (cm<sup>3</sup>) volume d'un cube ayant 1 centimètre d'arrête.

- Vitesse : centimètre par seconde (cm/s). Vitesse d'un mobile animé d'un mouvement rectiligne uniforme et qui parcourt 1 centimètre en 1 seconde.
- Accélération : centimètre par seconde par seconde (cm/s/s ou cm/s<sup>2</sup>). Accélération d'un mobile animé d'un mouvement rectiligne uniformément accéléré et dont la vitesse augmente de 1 centimètre en 1 seconde.
- Force : dyne : c'est la force constante qui, agissant sur la masse de 1 gramme, lui imprime un mouvement accéléré, d'accélération égale à 1 cm/s<sup>2</sup>.
- Travail : erg : c'est le travail effectué par une force de 1 dyne dont le point d'application se déplace de 1 centimètre dans sa propre direction.
- Puissance : erg par seconde (erg/s). C'est la puissance d'une machine qui produirait un travail de 1 erg par seconde.
- Pression : barye : c'est la pression uniforme exercée par une force de 1 dyne agissant sur une surface de 1 centimètre carré.

( Voir TABLEAU I page 4 ).

### c) Unités pratiques :

Les unités dérivées étant souvent trop petites dans la pratique, on a choisi des multiples qui ont reçu les noms suivants :

- Unités de travail : joule (j) ; 1 j = 10<sup>7</sup> ergs
- Unité de puissance : watt (w) ; 1 watt = 1j/s = 10<sup>7</sup> ergs/s

Ces deux unités sont utilisées en électricité.

Dans l'industrie, on emploie encore comme unité de travail le watt-heure (wh) et ses multiples : hecto-watt-heure (hwh) kilowatt-heure (kwh).

1 watt-heure = 3 600 joules.

- Unité de pression : bar, qui vaut 10<sup>6</sup> baryes, c'est-à-dire une mégabarye ; le millibar vaut 10<sup>3</sup> baryes.

Quantités physiques	Symbole	Nom des unités C.G.S	Abréviation	Autres unités	Valeur en unités C.G.S
<u>Unités fondamentales</u>					
Longueur	L	Centimètre	cm	{ mille marin micron	185225 $10^{-4}$
Masse	M	gramme	g	carat-métrique	0,2
Temps	T	Seconde	s	{ minute heure	60 3600
<u>Unités géométrique</u>					
Surface	S	centimètre carré	cm <sup>2</sup>	are	$10^6$
Volume	V	centimètre cube	cm <sup>3</sup>	litre	1000,027
Angle	$\alpha$	radian	rad.	{ grade degré	0,0157079 0,0174533
<u>Unités mécaniques</u>					
Vitesse	v	cm par s	cm/s	{ Km à l'heure nœud	27,7777 51,45138
Vitesse angulaire	$\omega$	rad par s	rad/s	tour par minute	0,10472
Accélération	A	cm par s par s	cm/s <sup>2</sup>		
Masse spécifique	$\mu$	g par cm <sup>3</sup>	g/cm <sup>3</sup>		
Volume spécifique		cm <sup>3</sup> par g	cm <sup>3</sup> /g		
Force	F	dyne		Kilogramme-force	980,665
Travail ou énergie	$\bar{G}$ ou W	erg		{ joule Kilogrammètre	$10^7$ 98066,500
Puissance	P	erg par s	erg/s	{ watt = joule/s poncelet = 100kgm/s cheval vapeur = 75kgm/s horse power	$10^7$ $980,665 \times 10^7$ $735,499 \times 10^7$ $745,695 \times 10^7$
Pression	P	barge		{ Kg-force par cm <sup>2</sup> atmosphère	980,665 1013,260
<u>Unités électriques</u> (système électromagnétique)					
masse magnétique	m				
Intensité de courant	I			ampère	$10^{-1}$
Resistance électrique	R			ohm	$10^9$
Résistivité	$\rho$				
Différence de potentiel	V			volt	$10^8$
Force électromotrice	E				
charge électrique	Q			{ coulomb ampère-heure	$10^{-1}$ $3600 \times 10^{-1}$
Capacité électrique	C			farad	$10^{-9}$
Energie électrique	W	erg		{ joule watt-heure	$10^7$ $10^7$

Tableau I : Unités du système C.G.S.

B - SYSTEME M.T.S. (mètre, tonne, seconde).

Ce système est légal en France depuis 1919 par la loi du 2 Avril et le décret du 26 Juillet.

a) Unités fondamentales :

- Unité de longueur : mètre (m) ;  $1 \text{ m} = 10^2$  centimètres
- Unité de masse : tonne (t) ;  $1 \text{ tonne} = 10^6$  grammes
- Unité de temps : seconde (s). Comme dans le système C.G.S., l'unité de temps est la seconde sexagésimale de temps solaire moyen.

b) Unités dérivées

- Surface : mètre carré ( $\text{m}^2$ ) ;  $1 \text{ m}^2 = 10^4 \text{ cm}^2$
- Volume : mètre cube ( $\text{m}^3$ ) ;  $1 \text{ m}^3 = 10^6 \text{ cm}^3$
- Vitesse : mètre par seconde (m/s) ;  $1 \text{ m/s} = 10^2 \text{ cm/s}$
- Accélération : mètre (seconde/seconde (m/s/s ou  $\text{m/s}^2$   $1 \text{ m/s}^2 = 10^2 \text{ cm/s}^2$ )
- Force : sthène (sn) comme 1 tonne =  $10^6$  grammes et  $1 \text{ m/s}^2 = 10^2 \text{ cm/s}^2$ ,  
 $1 \text{ sthène} = 10^8$  dynes.
  
- Travail : kilojoule (kj) : le kilojoule est le travail effectué par une force de 1 sthène dont le point d'application se déplace de 1 mètre dans sa propre direction  
 $1 \text{ sn} \times 1 \text{ m} = 10^8 \times 10^2 \text{ ergs} = 10^3 \text{ joules} = 1 \text{ kilojoule}$
- Puissance : kilowatt (KW) : le kilowatt est la puissance d'une machine qui produit un kilojoule par seconde
- Pression : pièze (pz). La pièze est la pression uniforme exercée par une force de 1 sthène sur une surface de 1 mètre carré.  $1 \text{ sn} = 10^8$  dynes;  
 $1 \text{ m}^2 = 10^4 \text{ cm}^2$  ;  
 $1 \text{ pz} = 10^8 / 10^4 = 10^4$  baryes. L'heretopièze =  $10^2 \text{ pz} = 10^6$  baryes = 1 bar.

( Voir TABLEAU II page 6)

Quantités physiques	Symbole	Nom des Unités M.T.S	Abréviation	Valeur en unités C.G.S.	Autres unités	Valeur en unités M.T.S
<u>Unités géométriques</u>						
<u>Longueur</u>	L	mètre	m	$10^2$	{ mille marin micron	1852,25 $10^{-6}$
Surface	S	mètre carré	m <sup>2</sup>	$10^4$	are	$10^2$
Volume	V	mètre cube	m <sup>3</sup>	$10^6$	{ litre stère	$10^{-3}$ 1
Angle	$\alpha$	angle droit	D	1,5708	{ grade degré radian	$10^2$ 0,01111 0,6966
<u>Unités de masse</u>						
<u>Masse</u>	M	tonne-masse	t	$10^6$	{ Kg-masse quintal	$10^{-3}$ $10^{-1}$
<u>Unités de temps</u>						
<u>Temps</u>	T	seconde	s	1		
<u>Unités mécaniques</u>						
Force	F	sthère	sn	$10^8$	{ dyne gramme-poids	$10^{-8}$ $9,81 \times 10^{-6}$
Travail ou énergie	$\mathcal{E}$ ou W	Kilojoule	Kj	$10^{10}$	{ joule erg kilogrammètre	$10^{-3}$ $10^{-10}$ $9,81 \times 10^{-3}$
Puissance	P	Kilowatt	Kw	$10^{10}$	{ poncelet cheval-vapeur	0,981 0,735
Pression	P	pièce	p <sub>3</sub>	$10^4$	{ barye Kg-force/cm <sup>2</sup>	$10^{-4}$ 98

Tableau II: Unités du système M.T.S. et leur correspondance avec les unités du système C.G.S.

C - SYSTEME M.Kp.S. (mètre, kilogramme-poids, seconde)

Le système M.Kp.S. n'est pas légal en France et la loi ne l'admet qu'à titre transitoire. Il est cependant utilisé de façon courante par de nombreux techniciens.

a) Unités fondamentales :

- Unité de longueur : mètre (m) ;  $1 \text{ m} = 10^2 \text{ cm}$ .
- Unité de force : kilogramme-poids ou kilogramme-force :  
c'est la force avec laquelle une masse égale à 1 kilogramme est attirée par la terre.
- Unités de temps : seconde : (s)  
le poids d'un kilogramme variant d'un lieu à l'autre de la terre, l'unité de force est mal définie. Il faudrait donc préciser le lieu où se trouve la masse : à Paris par exemple, le kilogramme-poids vaudrait alors 981 000 dynes. A la surface de la terre, g varie entre 978 et 983 C.G.S. ; en adoptant  $g = 981 \text{ C.G.S.}$ , on ne commet qu'une erreur relative de l'ordre de 1/300, ce qui est une bonne précision.
- Unité de masse : kilogramme-masse  
dans ce système, le kilogramme est à la fois l'unité de masse et l'unité de force. Autrement dit : l'unité de masse est la masse du kilogramme étalon : c'est le kilogramme-masse ; l'unité de force est l'action de la terre sur le kilogramme ; c'est le kilogramme-poids ou kilogramme-force.  
  
1 kg-poids agissant sur 1 kg-masse lui communique à Paris une accélération  $g = 9,81 \text{ m/s}^2$

b) Unités dérivées :

Les unités dérivées de surface, de volume et d'accélération sont les mêmes que celles du système M.T.S.

- Travail ; kilogrammètre (kgm) : le kgm est le travail effectué par une force de 1 kg-poids dont le point d'application se déplace de 1 m dans sa direction.
- Puissance : kilogrammètre par seconde (kgm/s).
- Pression : kilogramme-poids par centimètre carré (kgp/cm<sup>2</sup>).

### RELATIONS ENTRE QUELQUES UNITES

#### 1° - Unités de force

$$1 \text{ kg-poids} = 9,81 \times 10^5 \text{ dynes}$$

$$1 \text{ sn} = 10^8 \text{ dynes} = \frac{10^8}{9,81 \times 10^5} = \frac{10^3}{9,81} \text{ Kgp} = 102 \text{ Kgp}$$

$$1 \text{ sthène} = 10^8 \text{ dynes} = 102 \text{ Kgp.}$$

#### 2° - Unités de travail :

$$\begin{aligned} 1 \text{ kgm} &= 1 \text{ kgp} \times 1 \text{ m} = 9,81 \times 10^5 \times 100 \text{ ergs} \\ &= 9,81 \times 10^7 \text{ ergs} = 9,81 \text{ joules} \end{aligned}$$

#### 3° - Unités de puissance

Industriellement, on emploie couramment comme unité de puissance le cheval-vapeur (ch) qui vaut 75 kgm/s et, par suite

$$1 \text{ ch} = 75 \text{ kgm/s} = 736 \text{ watts}$$

$$1 \text{ kw} = 1\,000 \text{ W} = \frac{1\,000}{9,81} \text{ kgm/s} = 102 \text{ kgm/s}$$

$$1 \text{ kw} = \frac{1\,000}{736} \text{ ch} = 1,36 \text{ ch}$$

#### 4° - Unités de pression

$$1 \text{ bar} = 10^6 \text{ baryes} = 1,02 \text{ kgp/cm}^2$$

$$1 \text{ hpz} = 1 \text{ bar} = 1,02 \text{ kgP/cm}^2 :$$

### MULTIPLES ET SOUS-MULTIPLES :

On se sert des multiples et des sous-multiples du système métrique et, de plus, des préfixes méga et micro qui caractérisent respectivement une grandeur un million de fois plus grande et un million de fois plus petite que l'unité.

On peut aussi employer le préfixe myria pour caractériser une grandeur dix mille fois plus grande que l'unité et le préfixe nano pour caractériser une grandeur un milliard de fois plus petite que l'unité.

Préfixes recommandés officiels et internationaux

T	(tétra)	$10^{12}$	d	(déci)	$10^{-1}$
G	(giga)	$10^9$	o	(centi)	$10^{-2}$
M	(méga)	$10^6$	m	(milli)	$10^{-3}$
	(myria)	$10^4$ ) ancien	M	(micro)	$10^{-6}$
K	(kilo)	$10^3$	n	(nano)	$10^{-9}$
h	(hecto)	$10^2$	p	(pico)	$10^{-12}$
da	(déca)	$10^1$	f	(femto)	$10^{-15}$
	Unité	$10^0$	a	(atto)	$10^{-18}$

EXPRESSION DES RESULTATS :

On obtient souvent dans les mesures des nombres très grands ou très petits, ayant peu de chiffres significatifs. On les exprime par un produit de deux facteurs : le premier formé des chiffres significatifs (avec ou sans partie décimale), le second constitué par une puissance de 10. Ainsi le nombre 30.000.000.000 s'écrira  $3 \times 10^{10}$  et le nombre 0,000 058 95 s'écrira  $589,5 \times 10^{-7}$  ou  $5,895 \times 10^{-8}$  ;

UNITES GEOMETRIQUES

1° - Longueur : En dehors des multiples et des sous-multiples du mètre (m) unité principale, on peut aussi employer, suivant les nécessités, le mégamètre (Mm) qui vaut  $10^6$  mètres, le micron ( $\mu\text{m}$  ou  $\mu$ ), millionième du mètre, et le milli-micron ou milliardième de mètre.

En spectroscopie, on emploie :

- 1° l'unité Angström (U.A.) qui est égale à un dixième de millimicron ;
- 2° l'unité X (U.X.), encore mille fois plus petite ( $10^{-10}$  mm) (Voir TABLEAU III page 10).

UNITÉS	Abbréviation	Valeurs en											
		Mm	Km	hm	dam	m	dm	cm	mm	$\mu$	$m\mu$	Å	U.X
Mégamètre	Mm	1	$10^1$	$10^2$	$10^3$	$10^4$	$10^5$	$10^6$	$10^7$	$10^{10}$	$10^{13}$	$10^{14}$	$10^{17}$
Kilomètre	Km	$10^{-1}$	1	$10^1$	$10^2$	$10^3$	$10^4$	$10^5$	$10^6$	$10^9$	$10^{12}$	$10^{13}$	$10^{16}$
hectomètre	hm	$10^{-2}$	$10^{-1}$	1	$10^1$	$10^2$	$10^3$	$10^4$	$10^5$	$10^8$	$10^{11}$	$10^{12}$	$10^{15}$
décamètre	dam	$10^{-3}$	$10^{-2}$	$10^{-1}$	1	$10^1$	$10^2$	$10^3$	$10^4$	$10^7$	$10^{10}$	$10^{11}$	$10^{14}$
mètre	m	$10^{-4}$	$10^{-3}$	$10^{-2}$	$10^{-1}$	1	$10^1$	$10^2$	$10^3$	$10^6$	$10^9$	$10^{10}$	$10^{13}$
décimètre	dm	$10^{-5}$	$10^{-4}$	$10^{-3}$	$10^{-2}$	$10^{-1}$	1	$10^1$	$10^2$	$10^5$	$10^8$	$10^9$	$10^{12}$
centimètre	cm	$10^{-6}$	$10^{-5}$	$10^{-4}$	$10^{-3}$	$10^{-2}$	$10^{-1}$	1	$10^1$	$10^4$	$10^7$	$10^8$	$10^{11}$
millimètre	ml	$10^{-7}$	$10^{-6}$	$10^{-5}$	$10^{-4}$	$10^{-3}$	$10^{-2}$	$10^{-1}$	1	$10^3$	$10^6$	$10^7$	$10^{10}$
micron	$\mu\text{m}$ ou $\mu$	$10^{-10}$	$10^{-9}$	$10^{-8}$	$10^{-7}$	$10^{-6}$	$10^{-5}$	$10^{-4}$	$10^{-3}$	1	$10^3$	$10^4$	$10^7$
millimicron	$m\mu$	$10^{-13}$	$10^{-12}$	$10^{-11}$	$10^{-10}$	$10^{-9}$	$10^{-8}$	$10^{-7}$	$10^{-6}$	$10^{-3}$	1	$10^1$	$10^4$
angström	Å	$10^{-14}$	$10^{-13}$	$10^{-12}$	$10^{-11}$	$10^{-10}$	$10^{-9}$	$10^{-8}$	$10^{-7}$	$10^{-4}$	$10^{-1}$	1	$10^3$
Unité X	U.X.	$10^{-17}$	$10^{-16}$	$10^{-15}$	$10^{-14}$	$10^{-13}$	$10^{-12}$	$10^{-11}$	$10^{-10}$	$10^{-7}$	$10^{-4}$	$10^{-3}$	1

Tableau III: Correspondance entre les unités de longueur

A titre transitoire, il est permis d'employer le mille marin pour la mesure des longueurs sur mer ; sa valeur conventionnelle est de 1 852 mètres et correspond à la longueur moyenne de la minute sexagésimale de latitude terrestre. Le mille marin est le chemin parcouru en une heure par un navire marchant à la vitesse d'un noeud.

2° - Surface et volume : Sont légaux les multiples et sous-multiples décimaux du mètre carré ( $m^2$ ) et du mètre cube ( $m^3$ ). Pour mesurer des surfaces agraires, l'are (a), synonyme du décamètre carré ( $dam^2$ ) peut s'employer ainsi que l'hectare (ha) et le centiare (ca).

Pour le mesurage des bois, le stère (st), synonyme du mètre cube ( $m^3$ ), peut s'employer ainsi que le décistère (dst). Pour le mesurage des liquides, des céréales et des matières pulvérulentes, le nom de litre (l) peut être donné au décimètre cube ( $dm^3$ ) et être employé ainsi que ses multiples et ses sous-multiples décimaux. Le litre défini par les métrologistes comme étant le volume d'une masse d'un kilogramme d'eau à 4° et sous la pression de 76 centimètres de mercure, diffère du litre légal de moins de  $1/30.000$  de décimètre cube (1 litre = 1,000 027  $dm^3$ ). (Voir TABLEAU IV page 12).

3° - Angle : Il y a deux unités naturelles d'angles :

1°) le radian : c'est l'angle au centre, qui découpe sur une circonférence quelconque, un arc dont la longueur est égale à celle du rayon.

2°) Le tour : c'est l'angle le plus petit, dont doit tourner un corps quelconque (autour d'un axe quelconque) pour qu'il retombe sur sa position primitive. La plupart des appareils de mesure (goniomètres, polarimètres, etc) sont gradués en degrés ( $^{\circ}$ ) ou trois cent soixantièmes de tour ; les degrés sont subdivisés en minutes ( $'$ ) et les minutes en secondes ( $''$ ).

$$1^{\circ} = 60' ; 1' = 60''$$

$$1 \text{ tour} = 2\pi \text{ radians} = 6,283 185 307 \text{ radians}$$

$$1 \text{ radian} = 1/2\pi \text{ tour} = 0,159 154 943 \text{ -- tour}$$

$$1 \text{ degré} = 0,017 453 293 \text{ - radian}$$

$$1 \text{ radian} = 57^{\circ}29'57,81 \dots = 57^{\circ} 17'44''81 \dots$$

Le grade ne présente aucun intérêt pour les chimistes.

Unités	Abréviation	Valeurs en						
Unités de surface		Km <sup>2</sup>	hm <sup>2</sup>	dam <sup>2</sup>	m <sup>2</sup>	dm <sup>2</sup>	cm <sup>2</sup>	mm <sup>2</sup>
kilomètre carré	Km <sup>2</sup>	1	10 <sup>2</sup>	10 <sup>4</sup>	10 <sup>6</sup>	10 <sup>8</sup>	10 <sup>10</sup>	10 <sup>12</sup>
hectomètre carré	hm <sup>2</sup>	10 <sup>-2</sup>	1	10 <sup>2</sup>	10 <sup>4</sup>	10 <sup>6</sup>	10 <sup>8</sup>	10 <sup>10</sup>
décamètre carré	dam <sup>2</sup>	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-2</sup>	1	10 <sup>2</sup>	10 <sup>4</sup>	10 <sup>6</sup>	10 <sup>8</sup>
mètre carré	m <sup>2</sup>	10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-2</sup>	1	10 <sup>2</sup>	10 <sup>4</sup>	10 <sup>6</sup>
décimètre carré	dm <sup>2</sup>	10 <sup>-8</sup>	10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-2</sup>	1	10 <sup>2</sup>	10 <sup>4</sup>
centimètre carré	cm <sup>2</sup>	10 <sup>-10</sup>	10 <sup>-8</sup>	10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-2</sup>	1	10 <sup>2</sup>
millimètre carré	mm <sup>2</sup>	10 <sup>-12</sup>	10 <sup>-10</sup>	10 <sup>-8</sup>	10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-2</sup>	1

1 hectare (ha) = 1 hm<sup>2</sup>  
 1 are (a) = 1 dam<sup>2</sup>  
 1 centiare (ca) = 1 m<sup>2</sup>

Unités	Symbole	Valeurs en			
Unités de volume		m <sup>3</sup>	dm <sup>3</sup>	cm <sup>3</sup>	mm <sup>3</sup>
mètre cube	m <sup>3</sup>	1	10 <sup>3</sup>	10 <sup>6</sup>	10 <sup>9</sup>
décimètre cube	dm <sup>3</sup>	10 <sup>-3</sup>	1	10 <sup>3</sup>	10 <sup>6</sup>
centimètre cube	cm <sup>3</sup>	10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-3</sup>	1	10 <sup>3</sup>
millimètre cube	mm <sup>3</sup>	10 <sup>-9</sup>	10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-3</sup>	1

1 décastère (dast) = 10<sup>4</sup> m<sup>3</sup>  
 1 stère (st) = 1 m<sup>3</sup>  
 1 décistère (dst) = 10<sup>-1</sup> m<sup>3</sup>  
 1 ℓ = 1,000027 dm<sup>3</sup>

Unités	Symbole	Valeurs en					
Autres unités de volume		hl	dal	l	dl	cl	ml
hectolitre	hl	1	10 <sup>1</sup>	10 <sup>2</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>4</sup>	10 <sup>5</sup>
décalitre	dal	10 <sup>-1</sup>	1	10 <sup>1</sup>	10 <sup>2</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>4</sup>
litre	l	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-1</sup>	1	10 <sup>1</sup>	10 <sup>2</sup>	10 <sup>3</sup>
décilitre	dl	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-1</sup>	1	10 <sup>1</sup>	10 <sup>2</sup>
centilitre	cl	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-1</sup>	1	10 <sup>1</sup>
millilitre	ml	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-1</sup>	1

Tableau IV : Correspondance entre les unités de surface d'une part et les unités de volume d'autre part.

Quel que soit un nombre  $a$ , on démontre que  $a^0 = 1$

## UNITES MECANIQUES

1.- Vitesse et accélération : Les unités de ces grandeurs sont le centimètre par seconde et le centimètre par seconde par seconde (gal).

La vitesse unité est celle d'un mobile qui, animé d'un mouvement uniforme parcourt, pendant chaque seconde, une distance d'un centimètre.

1 km à l'heure = 27,777 7 cm par seconde. L'accélération unité est celle d'un mobile, animé d'un mouvement uniformément varié, dont la vitesse, au bout de chaque seconde, s'accroît d'un centimètre. A Paris, l'accélération d'un corps tombant en chute libre vaut environ  $981 \text{ cm/s}^2$  (plus exactement 980,943).

2.- Vitesses angulaire : C'est le quotient de l'angle décrit par le temps employé à le décrire. Les unités sont : le radian par seconde, le tour par seconde et le tour par minute.

3.- Débit :

a) en volume : c'est le quotient d'un volume par un temps. Les unités sont : le litre par seconde, le litre par minute, le mètre cube par seconde, le mètre cube par minute.

b) en masse : c'est le quotient d'une masse par un temps. Les unités sont le gramme par seconde, le kilogramme par seconde, etc...

4.- Fréquence : C'est le nombre de tours ou de vibrations par seconde. Les unités sont : le cycle, le kilocycle ou  $10^3$  cycles, le mégacycle ou  $10^6$  cycles.

5.- Masse : En dehors du gramme et du kilogramme, on peut utiliser la tonne (t) 1 000 kg, le quintal (q) 100 kg le microgramme ou millimilligramme et la mégatonne vaut 1 000 000 de tonnes (voir TABLEAU V page 14). Dans les transactions relatives aux diamants, perles fines et pierres précieuses, la dénomination de carat peut être donnée au double décigramme (2 dg).

Unités	Abréviation	Valeurs en											
		Mt	Kt	t	q	Kg	hg	dag	g	dg	cg	mg	γ
Mégatonne	Mt	1	$10^3$	$10^6$	$10^7$	$10^9$	$10^{10}$	$10^{11}$	$10^{12}$	$10^{13}$	$10^{14}$	$10^{15}$	$10^{18}$
Kilatonne	Kt	$10^{-3}$	1	$10^3$	$10^4$	$10^6$	$10^7$	$10^8$	$10^9$	$10^{10}$	$10^{11}$	$10^{12}$	$10^{15}$
tonne	t	$10^{-6}$	$10^{-3}$	1	$10^1$	$10^3$	$10^4$	$10^5$	$10^6$	$10^7$	$10^8$	$10^9$	$10^{12}$
quintal	q	$10^{-7}$	$10^{-4}$	$10^{-1}$	1	$10^2$	$10^3$	$10^4$	$10^5$	$10^6$	$10^7$	$10^8$	$10^{11}$
Kilogramme	Kg	$10^{-9}$	$10^{-6}$	$10^{-3}$	$10^{-2}$	1	$10^1$	$10^2$	$10^3$	$10^4$	$10^5$	$10^6$	$10^9$
hectogramme	hg	$10^{-10}$	$10^{-7}$	$10^{-4}$	$10^{-3}$	$10^{-1}$	1	$10^1$	$10^2$	$10^3$	$10^4$	$10^5$	$10^8$
décagramme	dag	$10^{-11}$	$10^{-8}$	$10^{-5}$	$10^{-4}$	$10^{-2}$	$10^{-1}$	1	$10^1$	$10^2$	$10^3$	$10^4$	$10^7$
gramme	g	$10^{-12}$	$10^{-9}$	$10^{-6}$	$10^{-5}$	$10^{-3}$	$10^{-2}$	$10^{-1}$	1	$10^1$	$10^2$	$10^3$	$10^6$
décigramme	dg	$10^{-13}$	$10^{-10}$	$10^{-7}$	$10^{-6}$	$10^{-4}$	$10^{-3}$	$10^{-2}$	$10^{-1}$	1	$10^1$	$10^2$	$10^5$
centigramme	cg	$10^{-14}$	$10^{-11}$	$10^{-8}$	$10^{-7}$	$10^{-5}$	$10^{-4}$	$10^{-3}$	$10^{-2}$	$10^{-1}$	1	$10^1$	$10^4$
milligramme	mg	$10^{-15}$	$10^{-12}$	$10^{-9}$	$10^{-8}$	$10^{-6}$	$10^{-5}$	$10^{-4}$	$10^{-3}$	$10^{-2}$	$10^{-1}$	1	$10^3$
microgramme	γ	$10^{-18}$	$10^{-15}$	$10^{-12}$	$10^{-11}$	$10^{-9}$	$10^{-8}$	$10^{-7}$	$10^{-6}$	$10^{-5}$	$10^{-4}$	$10^{-3}$	1

Tableau v : Correspondance entre les unités de masse.

Les unités Kilatonne et mégatonne sont plutôt des termes de comparaison.

On les emploie pour évaluer l'importance des dégâts causés par une bombe ato-

mique par rapport à ceux occasionnés par une quantité donnée de T.N.T. (le T.N.T. est le Trinitrotoluène). Le quintal désigne une quantité de céréales égale à 100 kg. Le microgramme (gamma) est utilisé en microanalyse.

6.- Force : L'unité CGS de force est celle qui, appliquée à une masse d'un gramme lui donne une accélération d'un  $\text{cm/s}^2$  et s'appelle dyne. A Paris, l'accélération de la masse du gramme tombant en chute libre est de 981 C.G.S. ; le poids du gramme est donc 981 dynes. La dyne est voisine du poids du milligramme et la mégadyne, voisine du poids du kilogramme. En général, dans un lieu où l'accélération due à la pesanteur est de  $g \text{ cm/s}^2$ , le poids du gramme est de  $g$  dynes.

Dans le système M.T.S., l'unité est le sthène (sn), force qui, en une seconde, communique à une masse égale à une tonne un accroissement de vitesse d'un mètre par seconde. On emploie les multiples et sous-multiples décimaux du Sthène.

La dyne vaut  $10^{-8}$  Sthène, la mégadyne  $10^{-6}$  dynes est égale au centisthène (osn vaut  $10^{-2}$  sn). Sont autorisés, à titre transitoire la tonne-poids ou tonne-force, le kilogramme poids ou kilogramme-force, le gramme-poids ou gramme-force, le milligramme-poids ou milligramme-force.

(Voir TABLEAU VI page 16)

7.- Pression : Unité C.G.S. : la barye

Unité M.T.S. : la pièce qui vaut  $10^4$  baryes.

La mégabarye, égale à une hectopièce (hpz), est employée quelquefois sous le nom de bar pour la mesure des pressions barométriques. Un bar = 750 torrs et 1 torr = 1 millimètre de mercure.

On autorise, à titre transitoire, l'emploi du kilogramme-poids par unité de surface, qui est la pression uniforme qui, répartie sur la surface prise pour unité, produit une force totale d'un kilogramme-poids.

Les pressions d'un kg-poids par  $\text{mm}^2$ , par  $\text{cm}^2$ , par  $\text{dm}^2$  et par  $\text{m}^2$ , sont respectivement égales à 0,981 myriapièce ( $0,981 \times 10^4$  pièces), 0,981 hectopièce, 0,981 pièce et 0,981 centipièce.

La pression atmosphérique normale, fréquemment employée (sous le nom d'atmosphère) comme unité de pression, correspond à 1,013 hectopièce ou 1,033 kg-poids par centimètre carré.

Unités	Abréviation	Valeurs en							
		Ksn	hsn	dasn	sn	dsn	csn	msn	cmsn
Kilosthène	Ksn	1	$10^1$	$10^2$	$10^3$	$10^4$	$10^5$	$10^6$	$10^8$
hectosthène	hsn	$10^{-1}$	1	$10^1$	$10^2$	$10^3$	$10^4$	$10^5$	$10^7$
décasthène	dasn	$10^{-2}$	$10^{-1}$	1	$10^1$	$10^2$	$10^3$	$10^4$	$10^6$
sthène	sn	$10^{-3}$	$10^{-2}$	$10^{-1}$	1	$10^1$	$10^2$	$10^3$	$10^5$
décisthène	dsn	$10^{-4}$	$10^{-3}$	$10^{-2}$	$10^{-1}$	1	$10^1$	$10^2$	$10^4$
centisthène	csn	$10^{-5}$	$10^{-4}$	$10^{-3}$	$10^{-2}$	$10^{-1}$	1	$10^1$	$10^3$
millisthène	msn	$10^{-6}$	$10^{-5}$	$10^{-4}$	$10^{-3}$	$10^{-2}$	$10^{-1}$	1	$10^2$
centimillisthène	cmsn	$10^{-8}$	$10^{-7}$	$10^{-6}$	$10^{-5}$	$10^{-4}$	$10^{-3}$	$10^{-2}$	1

Tableau VI : Unités de force dans le système M.T.S.  
et leur correspondance

- Comme unités pratiques de pression, on emploie également :
- le Centimètre d'eau qui vaut 981 baryes
- Le centimètre de mercure dont la valeur est 13,6 fois plus grande.

( Voir TABLEAU VII page 18 ).

8.- Travail : l'unité C.G.S. de travail est l'erg. Le kilogrammètre (kgm) vaut à Paris,  $981 \times 10^5$  ergs. L'erg étant une unité très petite par rapport au kilogrammètre, on introduit une unité pratique, le joule (j), qui vaut 10 mégergs ou  $10^7$  ergs. Le joule vaut, 0,102 kgm.

L'unité M.T.S. de travail est le kilojoule (kj). Les multiples et les sous-multiples usuels sont le mégajoule (Mj) ou  $10^3$  Kj et le joule ou  $10^{-3}$  Kj. (Voir TABLEAU VIII page 18).

#### 9.- Unités d'énergie :

D'après le principe de la conservation de l'énergie, toute forme de l'énergie (cinétique, potentielle, calorifique, électrique, ~~chimique~~ que etc.) peut s'exprimer en unités de travail.

En plus des unités C.G.S. et M.T.S. d'énergie (erg et kilojoule), en plus de la vieille unité qu'est le kilogrammètre, on en a formé bien d'autres :

1°) le watt-heure (Wh) et ses multiples : l'hectowatt-heure (hwh) et le kilowatt-heure (kwh).

2°) le litre-atmosphère (travail produit par une masse de gaz, dont le volume augmente d'un litre, sous la pression constante d'une atmosphère).

3°) La petite calorie ou microthermie, la grande calorie ou millithermie et la thermie. (Voir TABLEAU VIII page 18).

4°) Les unités d'énergie employées en microphysique et en chimie nucléaire.

Unités	Valeurs en					
	barze	cm d'eau	pièze	cm Hg	Kg/cm <sup>2</sup>	atm
barze	1	$1,01972 \times 10^{-3}$	$10^{-4}$	$0,75006 \times 10^{-4}$	$1,01972 \times 10^{-6}$	$0,98692 \times 10^{-6}$
cm d'eau	980,665	1	$980,665 \times 10^{-4}$	$735,56 \times 10^{-4}$	$10^{-3}$	$967,84 \times 10^{-6}$
pièze	$10^4$	10,1972	1	$750,06 \times 10^{-3}$	$1019,72 \times 10^{-5}$	$986,92 \times 10^{-5}$
cm Hg	13 322,2	13,5951	1,33222	1	$1359,51 \times 10^{-5}$	$1315,79 \times 10^{-5}$
Kg/cm <sup>2</sup>	$980,665 \times 10^3$	$10^4$	98,0665	73,556	1	$967,84 \times 10^3$
Atmosphère	1 013 250	1 033,23	101 325	76	$1033,23 \times 10^3$	1

Tableau VII : Correspondance entre les unités de pression

Unités	Valeurs en					
	ergs	Kgm	Kj	KWh	litres-atm.	petites calories
erg	1	$102 \times 10^{-10}$	$10^{-10}$	$278 \times 10^{-16}$	$982 \times 10^{-12}$	$239 \times 10^{-10}$
Kilogrammètre	$981 \times 10^5$	1	$981 \times 10^{-5}$	$272 \times 10^{-9}$	$967 \times 10^{-4}$	$234 \times 10^{-2}$
Kilojoule	$10^{10}$	102	1	$278 \times 10^{-6}$	$986 \times 10^{-2}$	239
Kilowatt.heure	$36 \times 10^{12}$	$367 \times 10^3$	3 600	1	$355 \times 10^2$	$86 \times 10^4$
litre-atmosphère	$10133 \times 10^5$	$103 \times 10^{-1}$	$101 \times 10^{-3}$	$281 \times 10^7$	1	$242 \times 10^{-1}$
Petite calorie	$4185 \times 10^4$	$427 \times 10^{-3}$	$4185 \times 10^{-6}$	$116 \times 10^{-8}$	95	1

Tableau VIII : Correspondance entre les mesures usuelles d'énergie

On rencontre parfois aussi le cheval-heure qui vaut 0,736 kwh ; c'est le travail effectué pendant une heure par un moteur dont la puissance est de 1 cheval-vapeur.

10.- Puissance : Les unités de puissance sont :

- a) l'erg/s dans le système C.G.S.
- b) kilowatt dans le système M.T.S.
- c) kilogrammètre/s dans le système M.Kp.S.

Sont autorisés à titre transitoire, le cheval-vapeur (abréviation ch et non "C.V."), puissance correspondant à 75 kgm/s, et le poncelet qui vaut 100 kgm/s. Le Horse Power anglais (H.P.) vaut 75,9 kgm/s.

(Voir TABLEAU IX page 20)

Remarque : Lorsqu'une puissance est exprimée en calories par seconde, elle prend souvent le nom de "débit de chaleur".

### UNITES ELECTROMAGNETIQUES

Les unités pratiques appelées encore unités internationales importent seules au chimiste ; il lui suffit donc de savoir que :

$$\begin{aligned} 1 \text{ Coulomb (C)} &= 10^{-1} \text{ C.G.S. électromagnétique} \\ &= 3 \times 10^9 \text{ C.G.S. électrostatique.} \end{aligned}$$

Les unités internationales sont conformes aux résolutions de la conférence des unités électriques qui s'est tenue à LONDRES en 1908.

Les unités dites légales, sont celle dont la présentation ou l'étalon ont été fixés par la loi et le décret de 1919, relatifs aux unités françaises de mesure.

Unités	Valeurs en				
	ergs/s	Watts	Petites calories/s	Kgm/s	cheval. vapeur
erg/s	1	$10^{-7}$	$238,95 \times 10^{-10}$	$102 \times 10^{-10}$	$136 \times 10^{-12}$
Watt	$10^7$	1	$238,95 \times 10^{-3}$	$102 \times 10^{-3}$	$136 \times 10^{-5}$
Petite calorie/s	$4,185 \times 10^7$	4,185	1	$426,6 \times 10^{-3}$	$0,567 \times 10^{-2}$
Kgm/s	$9,81 \times 10^7$	9,81	2,344	1	$133 \times 10^{-4}$
cheval. vapeur	$736 \times 10^7$	736	176	75	1

Tableau IX : Correspondance entre les unités de puissance

Unités	Valeurs en				
	Coulombs	faraday	gramme d'argent	Cm <sup>3</sup> de gaz tonnant	charge de l'électron
Coulomb	1	$1,036 \times 10^{-5}$	$1,118 \times 10^{-3}$	0,1740	$6,242 \times 10^{18}$
faraday	96,494	1	$1,069 \times 10^2$	$0,165 \times 10^5$	$6,023 \times 10^{23}$
gramme d'argent	$0,894 \times 10^3$	$9,35 \times 10^{-3}$	1	$0,154 \times 10^3$	$5,58 \times 10^{21}$
cm <sup>3</sup> de gaz tonnant	5,81	$6,07 \times 10^{-5}$	$0,649 \times 10^{-2}$	1	$3,627 \times 10^{19}$
charge de l'électron	$1,602 \times 10^{-19}$	$1,660 \times 10^{-24}$	$1,792 \times 10^{-22}$	$0,276 \times 10^{-19}$	1

Tableau X : Concordance entre les unités de charge électrique

1 ampère-heure = 0,02680 faraday  
 1 faraday = 37,313 ampères-heure

1 - Charge électrique : encore appelée quantité d'électricité.

- Le Coulomb international (C) est la charge qui, dans un électrolyseur à nitrate d'argent (avec électrodes d'argent) dépose 0,001118 g d'argent à la cathode.

On appelle faraday, la charge qui dépose un atome-gramme d'argent (107,880 g).

$$1 \text{ faraday} = \frac{107,880}{0,001\ 118} \text{ C} = 96\ 494 \text{ Coulombs}$$

On peut employer aussi comme unité légale l'ampère-heure valant 3 600 Coulombs et représentant la charge transportée en une heure par un courant d'un ampère.

La charge électrique que peut restituer un accumulateur chargé se mesure en ampères-heures. (Voir TABLEAU X page 20).

Si  $n$  est le nombre d'ampères-heures que peut restituer un accumulateur et  $e$  la différence de potentiel à ses bornes ( $e$  est voisin de 2 volts pour les accumulateurs au plomb), le travail en joules correspondant à la quantité d'énergie mécanique disponible est  $n \times e \times 3\ 600$  ; la puissance théorique correspondante est égale à  $n \times e$  watts.

2.- Intensité du courant : l'unité pratique est l'ampère (A) légal représenté par l'ampère international, intensité du courant invariable, qui dépose par seconde 0,001 118 g d'argent, par électrolyse d'une solution aqueuse de nitrate d'argent.

3.- Résistance : l'unité pratique est l'ohm (O ou ) légal, dont l'étalon est l'ohm international, résistance offerte à un courant invariable par une colonne de mercure, d'une section constante, prise à la température de 0°C, ayant une longueur de 106,300 centimètres et une masse de 14,452 1 grammeS

4.- Conductance : C'est l'inverse de la résistance, l'unité est le mho.

5.- Résistivité : est ainsi appelée, la résistance d'un conducteur d'un centimètre de longueur et d'un centimètre carré de section ; elle est aussi appelée résistance spécifique. L'unité pratique est l'ohm-centimètre -  $\text{cm}^2$  ( $\Omega/\text{cm}/\text{cm}^2$ )

6.- Conductivité : C'est l'inverse de la résistivité ; l'unité est le mho par centimètre. Le mho a été remplacé par le siemens (S). Le siemens étant une unité trop grande, nous employons le microsiemens qui vaut  $10^{-6}$  siemens.

Conductimètre : C'est un appareil qui permet de mesurer la conductivité d'une substance en solution ou en suspension. Au conductimètre, on lit directement soit la résistance soit la conductivité de la substance analysée à la température de mesure, suivant que l'appareil est gradué en ohms ou en mhos.

a) Appareil gradué en ohms

Connaissant la constante de la cellule de mesure, on multiplie la valeur lue par cette constante pour avoir la résistivité réelle de la substance. Soit R en ohms ( $\Omega$ ) la valeur de la résistance lue et k la constante de la cellule employée ; la résistivité ( $\rho$ ) en ohms/cm/cm<sup>2</sup> de la substance à la température t est  $\rho_t = kR_t$

La conductivité ( $\lambda$ ) étant l'inverse de la résistivité, on a :

$$\lambda_t = \frac{1}{\rho_t} = \frac{1}{kR_t}$$

t en degrés Celsius ou degrés centigrades.

Calcul de la constante d'une cellule de mesure

$$k = \frac{\text{valeur réelle}}{\text{valeur lue}}$$

La valeur réelle est donnée par des tables. Le produit de référence est le chlorure de potassium décimormal (KCl 0,1 N).

Influence de la température :

La résistivité décroît lorsque la température croît selon le tableau suivant :

Tableau de résistivité d'une solution de KCl 0,1 N en fonction de la température

Degrés C	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
ohms/cm/cm <sup>2</sup>	95,41	93,3	91,3	89,3	87,49	85,7	84,0	82,7	80,7	79,1	77,6

b) Appareil gradué en mhos

Cet appareil a l'avantage de permettre la mesure directe des conductivités. A la température de mesure, il suffit de multiplier la valeur lue par la constante de la cellule pour avoir la conductivité correspondante.

Influence de la température

La conductivité croît avec la température d'après le tableau ci-dessous.

Tableau de conductivité de solution de KCl 0,1 N en fonction de la température

Degrés C	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
m $\sqrt{\text{cm/cm}^2}$	10,48	10,72	10,95	11,18	11,43	11,67	11,91	12,15	12,39	12,64	12,886

Expression des résultats :

La conductivité variant avec la température, on fixe généralement par convention la température à laquelle les résultats doivent être exprimés. La température de mesure peut ne pas correspondre avec celle du résultat final. Dans ce cas, on procède à une correction, sachant que d'un degré à l'autre, la conductivité varie en moyenne de 0,24 millimho, d'où le tableau suivant :

Ecart en degrés C	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Terme correctif en	0,24	0,48	0,72	0,96	1,20	1,44	1,68	1,92	2,16	2,40
m	~									

Exemple de calculs :

1° - Mesure de la constante de la cellule employée

Nous avons vu que

$$C^{tc} \text{ de la cellule } k = \frac{\text{valeur réelle}}{\text{valeur lue}}$$

Supposons qu'à 19°C, on trouve pour conductivité d'une solution de KCl 0,1 N 7,2 millimhos. La valeur réelle donnée par les tables est 11,43 millimhos.

$$k = \frac{11,43}{7,2} = 1,5875 \approx 1,59$$

Prenons une solution de conductivité inconnue ; si nous trouvons 18,4 millimhos ; sa conductivité réelle à 19° est alors

$$\begin{aligned} \lambda_{19^\circ} &= 18,4 \times 1,5875 = 29,21 \text{ millimhos} \\ &= 18,4 \times 1,59 = 29,256 \text{ millimhos} \end{aligned}$$

Si le résultat final doit être donné à 25°C, le tableau ci-dessus fournit, pour un écart de 6°C, un terme correctif égal à 1,44 millimhos ;

$$\begin{aligned} \text{d'où } \lambda_{25^\circ} &= 29,21 + 1,44 = 30,65 \text{ millimhos} \\ &\text{ou } 29,256 + 1,44 = 30,696 \text{ "} \end{aligned}$$

EMPLOI D'UN CONDUCTIMETRE

Il faut se conformer strictement aux instructions de la notice d'utilisation livrée avec l'appareil.

REMARQUES : Lorsqu'on a des mesures de conductivité à déterminer, il faut :

1°- Attendre que la substance à analyser soit en équilibre thermique avec la pièce climatisée où s'effectuent les mesures. Nos mesures de conductivité se faisant en milieu aqueux, l'agent chargé de cette analyse doit travailler avec de l'eau qui a séjourné pendant au moins une matinée dans la salle.

2°- Avant d'effectuer les mesures, noter la température exacte de la pièce.

#### 7.- Différence de potentiel ou tension et force électromotrice.

L'unité pratique est le volt (V) légal, différence de potentiel existant entre les extrémités d'un conducteur, dont la résistance est d'un ohm, traversé par un courant invariable, égal à un ampère.

Le volt est légalement représenté par le volt international, dont la valeur peut être considérée comme égale à la fraction  $1/1,0183$  de la force électromotrice, prise à la température de  $20^{\circ}$ , de la pile Weston au sulfate de cadmium. Cette pile étalon est ainsi constituée : amalgame de cadmium à 12,5 % ; solution saturée de sulfate mercurieux ( $Hg_2 SO_4$ ) avec cristaux, mélange pâteux de  $Hg_2 SO_4$  et  $Cd SO_4$  et du mercure.

8.- Capacité : L'unité pratique de capacité appelée farad (F) est la capacité d'un conducteur qui se charge d'un coulomb, quand on établit entre ses deux armatures une tension d'un volt. C'est aussi la capacité d'un conducteur, éloigné de tout autre dont le potentiel varie d'un volt, quand sa charge varie d'un coulomb.

Les capacités de condensateurs employés dans l'industrie ou dans les recherches scientifiques sont très petites par rapport au farad ; on a donc introduit une unité auxiliaire, le microfarad qui est égal à  $10^{-6}$  farad.

La charge d'un condensateur de capacité égale à un microfarad est d'un microcoulomb, quand il y a une tension d'un volt entre ses deux armatures.

L'énergie accumulée dans un condensateur d'un farad, soumis à une tension d'un volt, est égale à un demi joule.

- 9.- Champ-électrique : L'unité pratique est le volt par centimètre ; c'est le champ présent entre les armatures d'un condensateur, distantes d'un centimètre et entre lesquelles on applique une tension d'un volt.
- 10.- Joule et Watt : Le travail mécanique équivalent à une quantité de chaleur dégagée en  $t$  secondes, dans un condensateur d'un ohm de résistance, par un courant d'un ampère, est égale à  $t$  joules. La puissance mécanique correspondante est un watt, c'est le débit d'un joule par seconde.

### UNITES CALORIFIQUES

- 1.- Température : Les températures sont exprimées en degrés centésimaux ou degrés centigrades. Le degré centésimal ( $^{\circ}\text{C}$  ou  $^{\circ}$ ) est la variation de température qui produit la centième partie de l'accroissement de pression, que subit une masse d'un gaz parfait quand, le volume étant constant, la température passe du point  $0^{\circ}$  (température de la glace fondante) au point  $100^{\circ}$  (température d'ébullition de l'eau) sous la pression atmosphérique normale, représentée par la pression d'une colonne de mercure de 76 centimètres de hauteur, ayant la densité de 13,59593 et soumise à l'intensité normale de la pesanteur mesurée par une accélération égale à 9,80665 mètres.

Pour les températures supérieures à  $- 240^{\circ}$ , le gaz parfait servant à représenter le degré centésimal est l'hydrogène.

- 2.- Quantité de chaleur : L'unité est la thermie (th), quantité de chaleur nécessaire pour élever d'un degré la température d'une masse d'une tonne d'un corps dont la chaleur spécifique est égale à celle de l'eau à  $15^{\circ}$ , sous la pression de 1,013 hectopièze (équivalente à la pression atmosphérique normale).

Les dénominations de grande calorie et de petite calorie peuvent être données à la millithermie (mth) et à la microthermie (th).

La microthermie équivaut pratiquement à 4,185 joules.

Dans les industries frigorifiques, les quantités de chaleur enlevées sont évaluées en frigories; la frigorie (fg), en valeur absolue, étant égale à la millithermie.

3.- Equivalent mécanique de la chaleur : Une grande calorie ou kilocalorie (quantité de chaleur nécessaire pour élever la température d'un kilogramme d'eau liquide de 15° à 16°) équivaut à un travail de 426,6 kilogrammètres (nombre j).

Ce nombre j, équivalent mécanique de la grande calorie, a pour expression, dans le système C.G.S.  $426,6 \times 981 \times 10^5 = 4185 \times 10^7$  ergs.

L'équivalent mécanique de la petite calorie (gramme-degré) est mille fois plus petit, c'est-à-dire  $4185 \times 10^4$  ergs.

L'unité thermique britannique (British thermal Unit : B.t.U.) est la quantité de chaleur nécessaire pour élever de 1° F (1 degré Fahrenheit) la température de 1 Pound (1 pound = 453,5926 g) d'eau à la température de 32° F (soit 4°C). Elle correspond à 0,252 kilocalorie ou 252 microthermies. Pour ramener à 1 kg d'eau soit 1000 grammes d'eau, il faut effectuer l'opération suivante :

$$1 \text{ B.t.U. /kg} = \frac{0,252 \times 1000}{453,5926} = 0,556 \text{ Kcal}$$

et par suite 1 Kcal = 1,8 B.t.U. / Kg.

#### CORRESPONDANCE ENTRE LES DIVERSES UNITES DE TEMPERATURE

En thermométrie, on utilise trois échelles différentes de température, degré centésimal, degré réaumur et degré Fahrenheit. Le degré centésimal est de loin le plus employé ; il est encore appelé degré celcius.

$$\begin{aligned} 0^\circ\text{C} &= 0^\circ \text{ Réaumur} = 32^\circ \text{ Fahrenheit} \\ 100^\circ\text{C} &= 80^\circ \text{ Réaumur} = 212^\circ \text{ Fahrenheit} \end{aligned}$$

Pour passer de chacune de ces échelles de température dans l'autre, on utilise les relations suivantes :

$$t (^{\circ}\text{R}) = 4/5 t (^{\circ}\text{C}) = 4/9 [t (^{\circ}\text{F}) - 32]$$

$$t (^{\circ}\text{F}) = 9/5 t (^{\circ}\text{C}) + 32$$

$$t (^{\circ}\text{C}) = 5/9 [t (^{\circ}\text{F}) - 32]$$

#### DENSITE OU POIDS SPECIFIQUE

1° - Cas de corps condensés (solides et liquides) : c'est le rapport de la masse d'un certain volume du corps à la masse du même volume d'eau distillée au maximum de densité (c'est-à-dire à 4°C).

Dans ces conditions, le poids spécifique relatif ou densité par rapport à l'eau se confond avec le poids spécifique absolu. Si la température de mesure  $t$  est fixée soit à 0°, soit à 15°, soit à 20°, les poids spécifiques absolus correspondants sont indiqués par  $D_{0/4}$ ,  $D_{15/4}$ ,  $D_{20/4}$  et son expression est la suivante :

$$D_{t/4} = \frac{M_t}{M^{\circ}t} \times N_t$$

expression dans laquelle :

$D_{t/4}$  est le poids spécifique du corps à  $t^{\circ}$

$M_t$  le poids du volume  $V$  du corps à  $t^{\circ}$

$M^{\circ}t$  le poids du même volume  $V$  d'eau à  $t^{\circ}$

et  $N_t$  le poids spécifique de l'eau pure à  $t^{\circ}$

Pour mesurer la densité, il suffira donc de déterminer  $M_t$ ,  $M^{\circ}t$  et  $N_t$ . A 0°, 15° et 20°,  $N_t$  est respectivement égal à 0,999868, 0,999 126, 0,998 230.

Pour d'autres températures, consulter le TABLEAU XI page 29 qui donne le poids spécifique et le volume spécifique de l'eau pure de 0° à 100°.

Tableau XI : Densité et volume spécifique de l'eau pure de 0° à 100°  
(Descatoire)

Températures en degrés	Densités	Volumes spécifiques	Températures	Densités	Volumes spécifiques	Températures en degrés	Densités	Volumes spécifiques
0	0,999868	1,000132	34	0,994398	1,005634	68	0,97894	1,02151
1	0,999927	1,000073	35	0,994058	1,005978	69	0,97838	1,02210
2	0,999968	1,000032	36	0,99371	1,00633	70	0,97781	1,02270
3	0,999992	1,000008	37	0,99336	1,00669	71	0,97723	1,02330
4	1,000000	1,000000	38	0,99299	1,00700	72	0,97666	1,02390
5	0,999992	1,000008	39	0,99262	1,00743	73	0,97607	1,02452
6	0,999968	1,000032	40	0,99224	1,00782	74	0,97548	1,02514
7	0,999929	1,000071	41	0,99186	1,00821	75	0,97489	1,02576
8	0,999976	1,000124	42	0,99147	1,00861	76	0,97429	1,02639
9	0,999908	1,000192	43	0,99107	1,00901	77	0,97368	1,02703
10	0,999737	1,000273	44	0,99066	1,00943	78	0,97307	1,02768
11	0,999632	1,000358	45	0,99024	1,00985	79	0,97245	1,02833
12	0,999525	1,000476	46	0,98982	1,01028	80	0,97183	1,02899
13	0,999404	1,000496	47	0,98940	1,01072	81	0,97121	1,02965
14	0,999271	1,000729	48	0,98896	1,01116	82	0,97057	1,03032
15	0,999125	1,000874	49	0,98852	1,01162	83	0,96994	1,03099
16	0,998970	1,000931	50	0,98807	1,01207	84	0,96930	1,03168
17	0,998801	1,001200	51	0,98762	1,01254	85	0,96865	1,03237
18	0,998622	1,001390	52	0,98716	1,01301	86	0,96800	1,03306
19	0,998432	1,001571	53	0,98669	1,01349	87	0,96734	1,03376
20	0,998230	1,001773	54	0,98621	1,01398	88	0,96668	1,03447
21	0,998019	1,001985	55	0,98573	1,01448	89	0,96601	1,03518
22	0,997797	1,002208	56	0,98525	1,01498	90	0,96534	1,0359
23	0,997565	1,002441	57	0,98475	1,01548	91	0,96467	1,03663
24	0,997328	1,002685	58	0,98425	1,01600	92	0,96399	1,03736
25	0,997071	1,002939	59	0,98375	1,01652	93	0,96330	1,03810
26	0,996810	1,003201	60	0,98324	1,01705	94	0,96261	1,03884
27	0,996539	1,003473	61	0,98272	1,01758	95	0,96192	1,03959
28	0,996259	1,003755	62	0,98220	1,01813	96	0,96122	1,04035
29	0,995971	1,004046	63	0,98167	1,01867	97	0,96051	1,04111
30	0,995673	1,004346	64	0,98113	1,01923	98	0,95981	1,04188
31	0,995367	1,004655	65	0,98059	1,01979	99	0,95909	1,04265
32	0,995052	1,004972	66	0,98005	1,02036	100	0,95838	1,04343
33	0,994729	1,005299	67	0,97950	1,02093			

2° Cas de corps dilués (gaz et vapeurs) : c'est le rapport de la masse d'un certain volume du corps à la masse du même volume d'air dans les mêmes conditions de température et de pression. Dans les conditions normales de température et de pression (0° et 76 cm Hg), un litre d'air pèse 1,293 g et une molécule-gramme d'air occupe un volume de 22,4 litres.

On obtient la valeur très rapprochée de la densité D d'un corps de masse moléculaire M pour l'expression :

$$D = \frac{M}{1,293 \times 22,4} = \frac{M}{28,963} \quad \text{soit } D = M/29$$

MASSE SPECIFIQUE : c'est la masse de l'unité de volume et s'exprime dans le système C.G.S. en grammes par centimètre cube ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ).

VOLUME SPECIFIQUE : C'est l'inverse de la masse spécifique, c'est-à-dire le volume de l'unité de masse et s'exprime dans le système C.G.S. en centimètres cubes par gramme ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ).

## LE CHAUFFAGE ET LA REFRIGERATION

La réalisation normale de nombreuses opérations de laboratoire nécessite l'intervention, soit d'une élévation de température pour amorcer, poursuivre, accélérer ou achever une réaction soit au contraire d'un abaissement de température pour ralentir une réaction trop brutale, condenser les vapeurs de solvants volatils, etc. Pour être dans les conditions optimales, on aura recours dans le premier cas, aux différents moyens de chauffage qu'offre le laboratoire et, dans le second, aux procédés de réfrigération par l'eau ou par les mélanges réfrigérants.

### I.- CHAUFFAGE

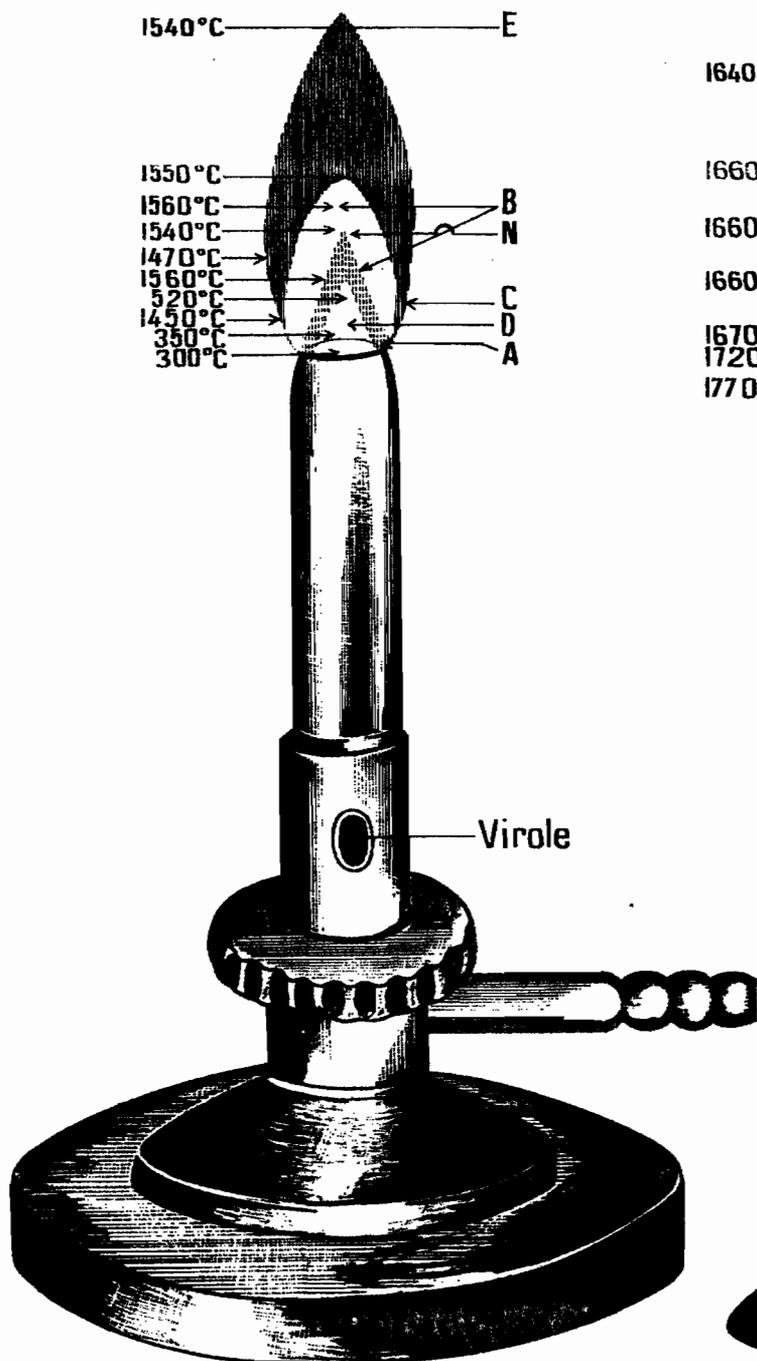
La fusion, la calcination, la sublimation, la détermination de l'humidité, etc. nécessitent une élévation de température. Pour obtenir ce résultat, on dispose d'une gamme d'appareils de chauffage dont les plus couramment employés comprennent les becs, les bains, les étuves, les moufles, les autoclaves, etc.

A) Becs : Il existe un grand nombre de types de becs. Nous ne parlerons ici que du bec Bunsen et ses variantes et du bec Méker. Les becs Bunsen et Méker d'utilisation courante, quoiqu'un peu similaires apparemment, ne sont pas interchangeables à tous les usages ; aussi suivant les résultats désirés, il convient de faire un choix minutieux du bec à employer.

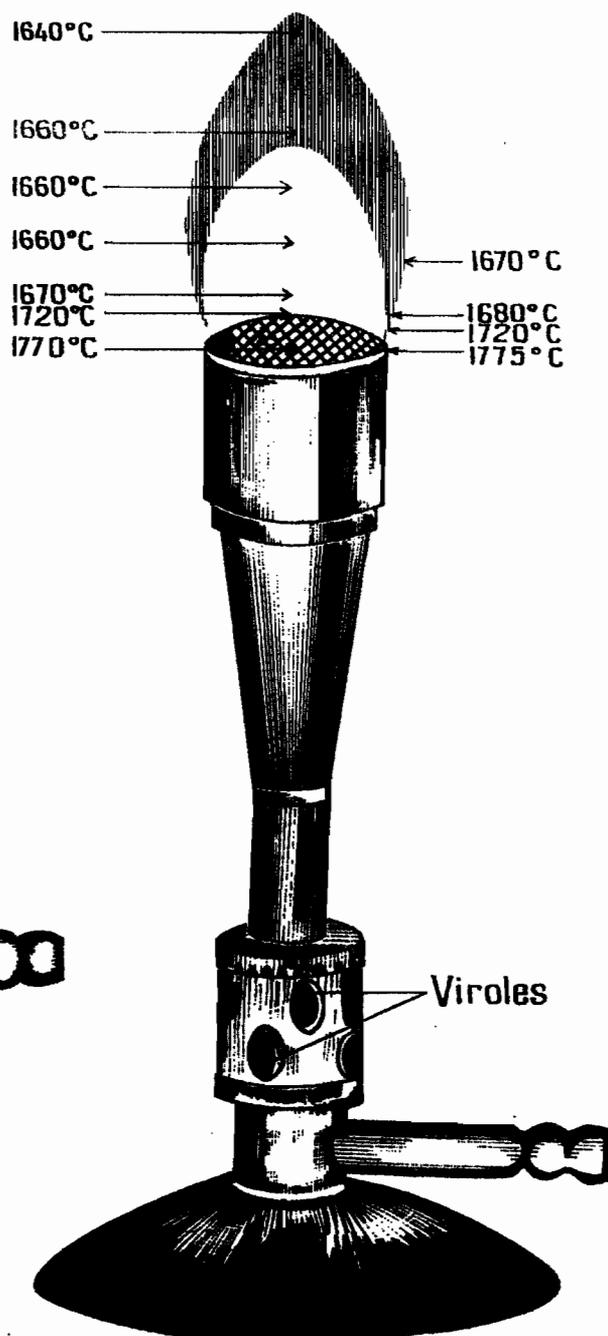
a) Bec Bunsen : (voir Figure page 32).

On allume le bec, la virole étant fermée, et on règle la hauteur de la flamme en manoeuvrant le robinet d'arrivée de gaz. On tourne alors la virole pour régler la rentrée d'air de façon à obtenir une flamme chauffante (elle est alors bleue, peu visible). L'ouverture trop grande de la virole conduit à une rentrée d'air trop importante provoquant à l'intérieur de la flamme la formation d'un cône bleu clair (zone réductrice de la figure) qu'il faut éviter si on ne désire pas travailler en flamme réductrice ; ce cône bleu plus froid occasionne la rupture des tubes au cours du chauffage

# BRÛLEURS DE LABORATOIRE



Brûleur de type Bunsen



Brûleur de type Meker

- A- Zone de basse température
- B- Zone de fusion
- C- Zone de plus faible oxydation
- D- Zone de plus faible réduction
- E- Zone de plus forte oxydation, oxydation d'autant plus forte que les viroles sont ouvertes.
- N- Zone de plus forte réduction

car ceux-ci sont soumis à quelques millimètres de distance à des différences de température allant d'environ 400 à 1500°. En outre, une trop grande rentrée d'air détermine la détonation du mélange gazeux ; le gaz ne vient plus brûler à l'orifice supérieur du bec ; il brûle "en dedans" à l'extrémité du tube intérieur d'arrivée en produisant une flamme et un bruit caractéristiques. On doit alors couper le gaz, laisser refroidir le bec et fermer la virole avant de rallumer.

b) Variantes du bec Bunsen :

1°) Lorsqu'on veut avoir une flamme très courte, on garnit la partie supérieure du bec d'un petit capuchon de toile métallique.

2°) On peut adapter au bec Bunsen des couronnes spéciales :

- Couronnement à jets latéraux, à jets en croix, à jets obliques pour le chauffage des appareils de grande surface.

- Couronnement en éventail (bec papillon) pour réaliser la courbure des tubes et des baguettes de verre. Il ne faut **jamais** chauffer directement à la flamme d'un bec Bunsen ou d'un Bec Méker les liquides contenus dans un récipient en verre ; il doit toujours être interposé entre la flamme et le vase soit une toile métallique, soit une plaque d'amiante ou encore une plaque d'aluminium, ayant pour effet d'augmenter la surface de chauffe.

c) Bec Méker : Il a l'avantage de donner une température plus élevée que le bec Bunsen et cette température est assez uniformément répartie dans toute la flamme comme on peut le constater sur la figure de la page 32. Ce bec convient bien à la calcination des précipités à défaut des moufles et aux opérations nécessitant des températures de l'ordre de 1 500 à 1 650°

## CARACTERISTIQUES DES FLAMMES FOURNIES PAR LES BECS BUNSEN ET MEKER

La figure de la page 32 représente les deux types de becs avec les caractéristiques essentielles de la flamme fournie par chacun d'eux.

La grille du bec Méker diffère du bec Bunsen non seulement en ce qui concerne la production d'une température plus élevée, mais aussi en ce qui concerne la répartition de la chaleur dans sa flamme. Il est à remarquer que la zone proche de la base de la flamme produite par un Méker présente le maximum de température, tandis que la flamme du Bunsen est relativement froide dans la zone correspondante. En outre, la température de la flamme d'un Méker subit une légère décroissance graduelle à mesure que l'on s'éloigne de la base, tandis que la température de la flamme d'un Bunsen atteint son maximum à mi-chemin entre la base et le sommet.

La différence de température dans les différentes parties de la flamme d'un Bunsen tient d'une variation importante dans la composition du gaz. Cette flamme a des zones définies ayant des usages bien spéciaux ; par exemple, la région de la zone interne du bout N est riche en hydrogène et peut être utilisée comme flamme réductrice.

### COMBUSTIBLES GAZEUX :

Les combustibles gazeux peuvent être classés approximativement en trois groupes, à savoir :

1°) Les gaz artificiels ou gaz fabriqués : ce sont en général des gaz extraits de la houille ; ils ont un pouvoir calorifique de l'ordre de 300 à 330 kilocalories.

2°) Les gaz naturels qui ont un pouvoir calorifique d'environ 600 kilocalories.

3°) Les gaz de pétrole liquéfiés mis en bouteille ou en réservoir, qui ont un pouvoir calorifique variant de 1 200 à 1 800 kilocalories.

CHALEUR DE COMBUSTION : La chaleur de combustion est le nombre de calories dégagées par la combustion de l'unité moléculaire, c'est-à-dire par une molécule-gramme pour les solides et les liquides ou 22,4 litres (dans les conditions normales de température et de pression) pour les gaz. Pour le carbone, la chaleur de combustion est rapportée à 12 grammes de l'élément. Elle est généralement déterminée à volume constant au moyen de la bombe calorimétrique et avec une condensation de la vapeur d'eau formée lors de la réaction.

Dans la pratique, les chiffres sont rapportés à 1 kilogramme pour les combustibles solides et liquides, et au mètre cube pour les combustibles gazeux.

POUVOIR CALORIFIQUE : C'est le nombre de calories dégagées par la combustion d'un kilogramme de substance pour les combustibles solides et liquides et d'un mètre cube pour les combustibles gazeux.

#### B.- CHALUMEAU

Cet appareil reçoit du gaz et de l'air sous forme d'air comprimé. Les arrivées de gaz et d'air comprimé sont réglables au moyen de robinets, le chalumeau permet la calcination d'un précipité dans un creuset et également de travailler le verre.

#### C.- BAINS

Bains-Marie ordinaires: Les bains-marie ordinaires, chauffés au gaz ou à l'électricité, trouvent leur emploi au laboratoire dans les opérations d'évaporation à sec, de concentration de liquides, de distillation de solvants, etc. Le niveau de l'eau dans le bain est maintenu constant à la hauteur désirée grâce à un dispositif avec tube de trop plein. L'eau arrive par la partie supérieure, garnit le bain, et le trop plein s'écoule par la partie inférieure. La hauteur de l'eau dans le bain se règle en enfonçant plus ou moins le tube de trop plein. Dans certains bains-marie, on utilise pour régler le niveau de l'eau, le principe de vases communicants.

Le couvercle des bains est constitué soit par une série de rondelles concentriques s'emboîtant les unes dans les autres, soit par une seule plaque métallique perforée d'orifices de diamètres identiques ou différents, ce qui permet l'évaporation simultanée de plusieurs liquides.

#### BAINS-MARIE REGLABLES

Ces bains sont chauffés au gaz ou à l'électricité. Ils sont munis de régulateurs permettant d'obtenir des températures comprises entre 25 et 70° à plus ou moins un degré. Dans de nombreux cas, les bains-marie sont avantageusement remplacés par des chauffe-ballons électriques.

BAINS THERMOSTATIQUES : Ils sont chauffés à l'électricité et peuvent être utilisés jusqu'à à 80° à plus ou moins 1 degré si le liquide du bain est l'eau. Pour les travaux nécessitant des températures plus élevées, le bain peut être garni de glycol ou d'huile de silicones.

Ces bains sont employés toutes les fois que l'on désire maintenir un récipient ou un instrument quelconque à une température constante ; réaction à température contrôlée, pratique de la plupart des mesures physiques, par exemple densimétrie, viscosimétrie, réfractométrie, conductimétrie.

BAINS DE CHLORURE DE CALCIUM : Quand on veut opérer à une température voisine de 100°C, on utilise, pour éviter une trop grande évaporation de l'eau, des bains contenant une solution plus ou moins concentrée de chlorure de calcium.

BAINS DE SABLE : Les bains de sable peuvent être chauffés au gaz ou à l'électricité. Ils peuvent servir à l'évaporation des solutions (dosage de la silice) et pour l'attaque des minerais par les acides minéraux. Ils doivent être placés sous une hotte ; et les récipients servant à l'évaporation doivent être couverts de verre de montre aux dimensions convenables pour éviter que des substances étrangères n'y tombent. Il ne faut pas constituer ces bains avec du sable trop fin qui adhère facilement aux récipients, car au cours des manipulations on risque de faire tomber du sable dans les récipients voisins.

De plus en plus, les bains de sables sont remplacés par des plaques chauffantes électriques qu'on relie au secteur par l'intermédiaire d'un thermostat permettant le réglage de la température.

BAINS D'HUILE, BAINS DE PARAFFINE : On utilise les bains d'huile minérale ou de paraffine pour les températures allant jusqu'à 300° ; éviter d'employer de l'huile végétale en raison de son inflammabilité.

BAINS DE GRAPHITE, DE LIMAILLE DE FER OU D'AIR :

On emploie ces bains, lorsque l'on désire atteindre des températures très élevées.

Les constructeurs offrent dans le domaine du chauffage au laboratoire, une vaste gamme d'appareils ; c'est ainsi que vous pouvez y trouver, selon les besoins, des réchauds à gaz ou électriques, des chauffe-ballons, chauffe-entonnoirs, chauffe-béchers, rubans chauffants, épiradiateurs, etc.

Les épiradiateurs sont des appareils en silice étanches qui émettent un rayonnement infra-rouge pouvant être utilisé pour l'évaporation de solution et le séchage à distance convenable.

D - ETUVES : Il existe un grand nombre de modèles d'étuves à chauffage au gaz ou à l'électricité. Elles sont en général munies d'un régulateur permettant d'obtenir la température désirée à plus ou moins 2 degrés près. Les étuves sont employées au laboratoire dans la dessiccation des précipités, les dosages de l'humidité, les inclusions à la paraffine, certaines évaporations, les cultures pour bactériologie, les opérations courantes de laboratoire, comme séchoir, etc...

Pour éviter la saturation en eau de l'atmosphère de l'étuve (dessiccation des précipités, dosage de l'humidité), on ouvrira plus ou moins les volets.

E - FOURS

La calcination des précipités, la destruction des matières organiques peuvent s'effectuer directement sur un bec Bunsen ou sur un bec Méker ; toutefois, on utilise de préférence des fours à gaz ou électriques qui permettent d'obtenir une température mieux déterminée et plus homogène.

Les fours à moufle en terre réfractaire sont les plus couramment employés dans les laboratoires et permettent d'atteindre des températures de 1 000 à 1 200°C maximum. Ils peuvent être pourvus de régulation automatique ou non. Pour des travaux nécessitant le maintien à une température constante pendant un certain temps, les fours à régulation automatique sont indispensables.

Les fours à moufle en silice permettent d'obtenir des températures de 1 400 à 1 500° (la silice fondant vers 1 700°).

Les fours doivent être placés sous une hotte ou dans un coin du laboratoire largement ventilé artificiellement à cause du dégagement des gaz de combustion qui peuvent être toxiques.

Dans la pratique, industrielle en particulier, on emploie certains termes pour désigner des températures voisines d'une valeur connue. Ainsi, les appellations ci-dessous correspondent aux températures suivantes :

Rouge naissant	:	vers	525°
Rouge sombre	:	vers	700°
Rouge oérise naissant .....	:	vers	800°
Rouge cérise .....	:	vers	900°
Rouge cérise clair .....	:	vers	1 000°
Rouge blanc au-dessus de			1 200°

MISE EN MARCHÉ D'UN FOUR :

Pour mettre en marche un four à gaz, on allume la rampe comme on allume un bec Bunsen et on laisse la température monter jusqu'à la valeur désirée. Mais quand il s'agit d'un four électrique, certaines précautions doivent être prises surtout si le four n'est pas doté d'un dispositif de régulation automatique. La température doit alors monter graduellement. Pour ce faire, on doit attendre 10 à 15 minutes pour passer d'un plot à l'autre afin d'éviter un risque de fusion des résistances due à une brusque montée de la température.

REMARQUES IMPORTANTES :

- En général, un four est garni à froid. Mais lorsque le précipité à calciner ne craint pas un changement brutal de température, on peut l'introduire

dans le four chaud. Toutefois, si le précipité est contenu dans un creuset en porcelaine, celui-ci doit être placé pendant quelques minutes au bord du four chaud car un changement trop brutal de température peut provoquer sa rupture ; on l'introduit dans le four. Pour la raison inverse, un creuset en porcelaine porté au rouge ne doit pas être saisi avec des pinces en nickel froides. Les bouts de pinces devront être recouverts d'une gaine d'amiante ou il faudra attendre le refroidissement des creusets avant de les prendre.

- Quand on introduit ou retire du four des creusets forme haute, on doit éviter soigneusement de râcler la voûte du four avec la pince ou le creuset, ce qui aurait pour effet de faire tomber des substances étrangères sur le précipité.

- La plaque de porcelaine du dessiccateur sur laquelle on pose les creusets que l'on se propose de tarer ultérieurement doit être rigoureusement propre.

#### F - AUTOCLAVES :

Les autoclaves se composent d'une marmite cylindrique en cuivre en alliage d'aluminium ou en acier inoxydable fermée hermétiquement par un couvercle fait de même matériau que la marmite reposant sur une rondelle en caoutchouc et maintenu par des boulons mobiles avec écrous à oreilles. Elle est supportée par un cylindre de tôle logeant à sa partie inférieure soit deux rampes à gaz concentriques indépendantes (chauffage au gaz) soit deux rampes de résistance électrique (chauffage électrique). A l'intérieur de la marmite se trouve un panier métallique perforé destiné à recevoir les objets à traiter. Le couvercle est muni d'un robinet purgeur pour l'échappement de la vapeur, d'une soupape de sûreté à poids ou à ressort et d'un manomètre métallique indiquant les pressions et les températures correspondantes. (A titre indicatif, une atmosphère correspond à 120°C ; deux atmosphère à 134°C et trois atmosphère à 144°C). L'eau versée dans la marmite ne doit en aucun cas surmonter le fond du panier contenant les objets à stériliser. On place le couvercle que l'on fixe solidement en serrant les vis ; pour obtenir une fermeture, on tourne en même temps les écrous diamétralement opposés. Le robinet d'échappement étant ouvert, on a soin, avant d'ouvrir le robinet à gaz (chauffage au gaz) de présenter la flamme aux brûleurs des deux rampes que l'on allume successivement ; cette précaution évite une accumulation de

gaz pouvant parfois provoquer une légère explosion. Si le chauffage est électrique, on branche l'appareil dès que les **écrous** sont visés.

Au bout d'un certain temps de chauffage, l'air puis la vapeur s'échappent par le robinet d'abord en un jet intermittent (mélange de vapeur d'eau et d'air) suivi d'un jet continu (vapeur-seule). On ferme alors le robinet et on laisse monter la pression jusqu'à obtention de la température voulue que l'on maintient constante en réglant par tâtonnement le débit du gaz. Les autoclaves à chauffage électrique peuvent être munis d'un régulateur à impulsions permettant le réglage de la température ou même d'un régulateur automatique de température.

Lorsqu'on veut arrêter la marche de l'autoclave, on coupe le chauffage, on attend que l'appareil soit partiellement refroidi (aiguille du manomètre à 0), on ouvre lentement le robinet pour assurer la rentrée d'air, puis on dévisse les boulons,

On construit des autoclaves :

- sans agitation
- agités par balancement
- à agitation magnétique
- à agitateur intérieur à axe vertical ou horizontal.

## II.- REFRIGERATION

La réfrigération intervient dans de nombreuses manipulations de laboratoire. Par exemple, lorsqu'on se propose de condenser les vapeurs de solvants ou d'autres produits volatils, (distillation, extraction), de faciliter la cristallisation, d'effectuer certaines mesures physiques (cryoscopie, mesure du point de congélation des huiles), de ralentir une réaction trop brutale, etc. Pour atteindre ces différents buts, on s'adresse à la réfrigération soit par courant d'eau soit par mélanges réfrigérants.

A - Réfrigération par l'eau : On emploie deux types de réfrigérants : réfrigérants ascendants et réfrigérants descendants.

a) Réfrigérants ascendants : On les utilise pour les extractions et les ébullitions même à reflux. En vue d'augmenter la surface de réfrigération, on peut employer au choix, le réfrigérant à boules d'Allihn, le réfrigérant

à chicanes, le réfrigérant à pointes de Vigreux. Suivant l'opération à effectuer, le réfrigérant peut être à rodage normalisé ou non rodé.

b) Réfrigérants descendants : Dans ce type, les plus efficaces sont ceux de West ou de Liebig et d'Etaix-Barbot. Le tube interne est d'assez grand diamètre et la réfrigération obtenue est très efficace. Ils conviennent pour la distillation de tous les solvants, mêmes ceux à bas point d'ébullition.

Le réfrigérant à serpentín de Graham qui présente une grande surface de réfrigération, ne doit pas fonctionner en reflux, mais uniquement en position verticale pour éviter l'engorgement, le distillat circulant à l'intérieur du serpentín.

Dans certains cas et dans les laboratoires de biochimie en particulier, on emploie le réfrigérant de Soxhlet qui, avec sa double circulation d'eau, permet un refroidissement énergique des vapeurs du distillat.

B - Mélanges réfrigérants : On fait appel aux mélanges réfrigérants lorsque la réfrigération par l'eau ne permet pas d'atteindre une température suffisamment basse pour réaliser l'opération désirée. Leur composition est très variable et dépend de la température souhaitée. Le tableau suivant donne la composition de quelques mélanges réfrigérants d'emploi courant.

1er Constituant		2ème Constituant		Température
NOM	Masses en grammes	NOM	Masses en grammes	Obtenue
CaCl <sub>2</sub>	6H <sub>2</sub> O	100	glace	492 - 4°
CaCl <sub>2</sub>	6H <sub>2</sub> O	100	"	246 - 9°
NH <sub>4</sub> Cl		18,6	"	81,4 - 15°,8
Na NO <sub>3</sub>		100	"	200 - 17°
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	(66 %)	100	"	792 - 20°
Na Cl		45	"	155 - 21°,2
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	(66 %)	100	"	432 - 25°
Ca Cl <sub>2</sub>	6H <sub>2</sub> O	100	"	123 - 21°,5
NaOH		60	"	160 - 28°
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	(66 %)	100	"	252 - 30°
CS <sub>2</sub>		100 cm <sup>3</sup>	acétone	70 cm <sup>3</sup> - 43°
Mg Cl <sub>2</sub>		43	glace	157 - 33°,6
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	(66%)	100	"	110 - 37°
Ca Cl <sub>2</sub>		30	"	72 - 55°
Ca Cl <sub>2</sub>	6H <sub>2</sub> O	100	"	70 - 55°
KOH		64	"	136 - 63°
Alcool absolu			neige carbonique	- 72°
Ether éthylique			"	- 77°
SO <sub>2</sub>			"	- 82°
CH <sub>3</sub> Cl			"	- 82°
				abaissement de température
NH <sub>4</sub> Cl		23	eau	77 - 18°,4
CaCl <sub>2</sub>	6H <sub>2</sub> O	71	"	29 - 23°,2
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>		50	"	50 - 25°,5
KSCN		50	"	50 - 39°
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · 10H <sub>2</sub> O	10H <sub>2</sub> O	80	HCl (36 %)	20 - 39°

TABLEAU DE MELANGES REGRIGERANTS.