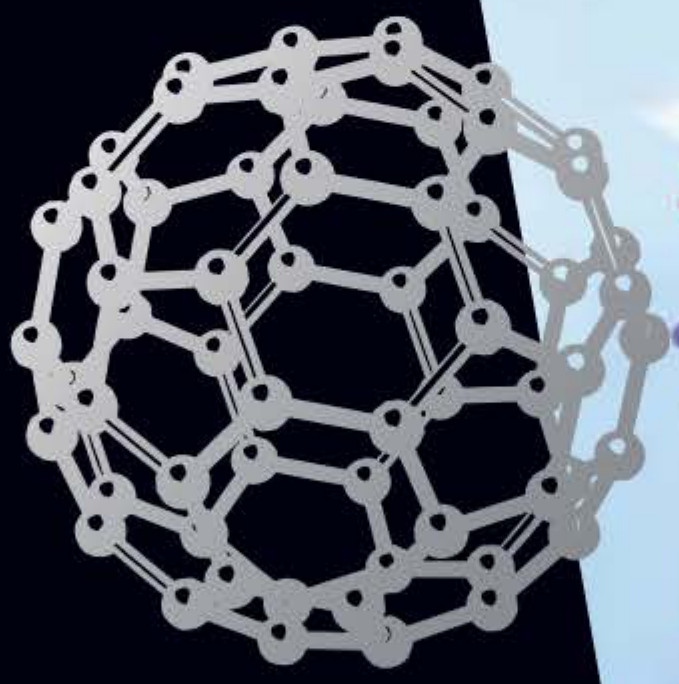
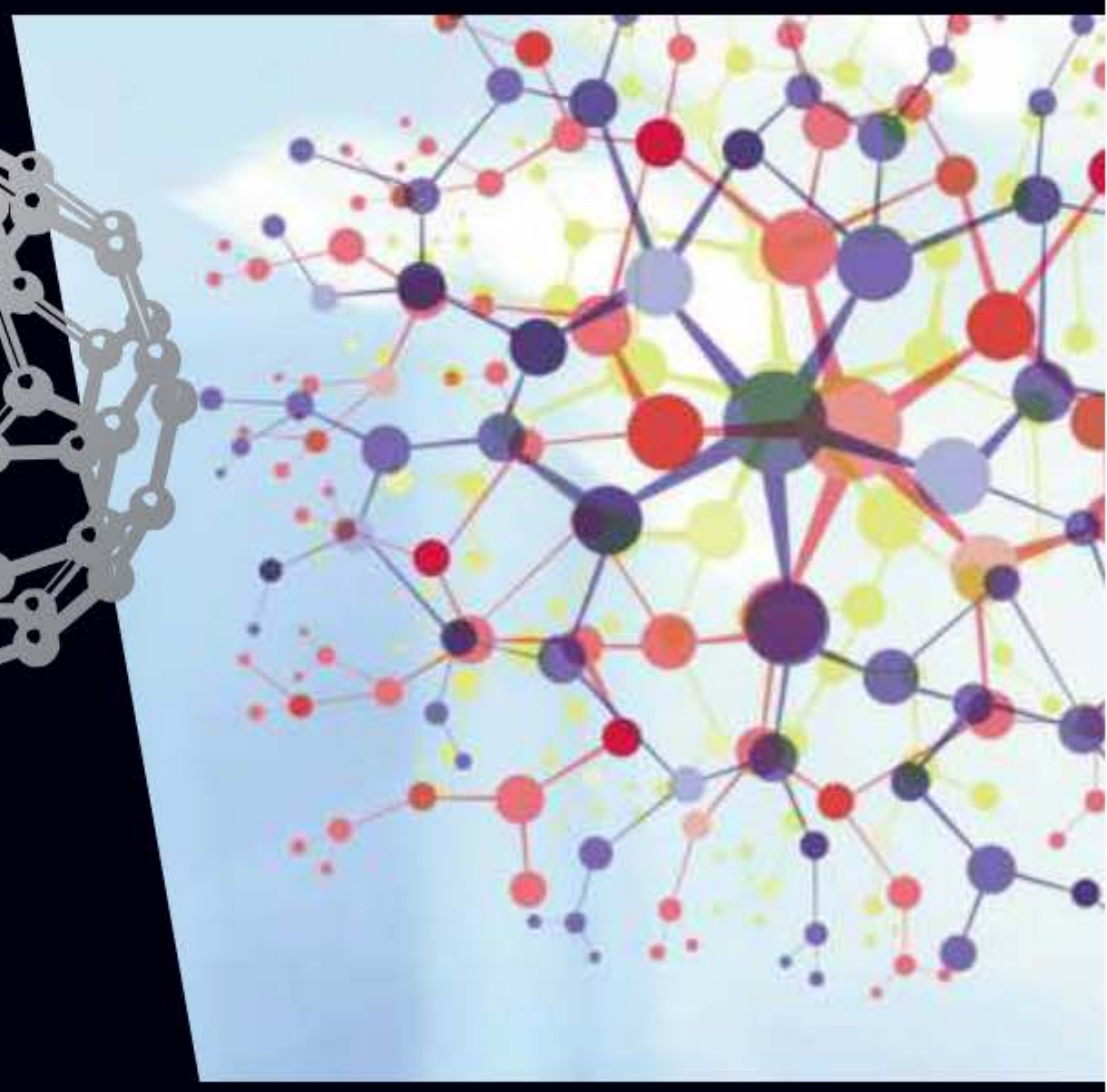
Skoog | West | Holler | Crouch

Chimie analytique

Traduction de C. Buess-Herman, J. Dauchot et T. Doneux

3e édition





de boeck

NOTO VERSION NUMÉRIQUE

Chimie
analytique

Chez le même éditeur

ATKINS & DE PAULA, Chimie physique, 4e éd.

ATKINS & JONES, Principes de chimie, 3e éd.

BURROWS, Chimie3. Introduction à la chimie inorganique, à la chimie organique et à la chimie-physique

CLAYDEN, GREEVES, WARREN, WOTHERS, Chimie organique, 2e éd.

HOUSECROFT, SHARPE, Chimie inorganique

MCQUARRIE & ROCK, Chimie générale, 3e éd.

MURRAY, BENDER, BOTHAM, KENNELLY, RODWELL, WEIL, Biochimie de Harper, 5e éd.

SILVERSTEIN, WEBSTER, KIEMLE, Identifiant spectrométrique de composés organiques, 2e éd.

VOET & VOET, Biochimie, 2e éd.

VOLLHARDT & SCHORE, Traité de chimie organique, 6e éd.

Skoog | West | Holler | Crouch

Chimie analytique

Traduction et révision scientifique de C. Buess-Herman,
J. Dauchot et T. Doneux

3e édition

de boeck

Ouvrage original
Skoog, West, Holler, Crouch ***Fundamentals of Analytical Chemistry***. Nine edition. Published in the English language by **Brooks Cole**, a Cengage Learning Company. Copyright © 2014. All rights reserved.

Pour toute information sur notre fonds et les nouveautés dans votre domaine de spécialisation, consultez notre site web: **http://www.deboecksuperieur.com**

© DB SUP s.a., 2015
3e édition
Fond Jean Pâques, 4, 1348 Louvain-la-Neuve
Pour la traduction et l'adaptation française

Tous droits réservés pour tous pays.
Il est interdit, sauf accord préalable et écrit de l'éditeur, de reproduire (notamment par photocopie) partiellement ou totalement le présent ouvrage, de le stocker dans une banque de données ou de le communiquer au public, sous quelque forme et de quelque manière que ce soit.

Imprimé en *Italie*

Dépôt légal :
Bibliothèque nationale, Paris : juin 2015
Bibliothèque royale de Belgique, Bruxelles : 2015/0074/088

ISBN 978-2-8041-9071-2

Sommaire

Chapitre 1 Qu'est-ce que la chimie analytique ? 1

Partie I Les outils de la chimie analytique 14

Chapitre 2 Produits chimiques, équipements de base et opérations unitaires de chimie analytique 15

Chapitre 3 Utilisation des feuilles de calcul en chimie analytique 48

Chapitre 4 Calculs utilisés en chimie analytique 62

Chapitre 5 Les erreurs dans les analyses chimiques 82

Chapitre 6 Les erreurs aléatoires dans l'analyse chimique 93

Chapitre 7 Traitement et évaluation des données statistiques 123

Chapitre 8 L'échantillonnage et l'étalonnage 153

Partie II Les équilibres chimiques 196

Chapitre 9 Les solutions aqueuses et les équilibres chimiques 197

Chapitre 10 Effet des électrolytes sur les équilibres chimiques 235

Chapitre 11 Résolution de problèmes d'équilibre pour des systèmes complexes 249

Partie III Les méthodes classiques d'analyse 279

Chapitre 12 Les méthodes gravimétriques d'analyse 280

Chapitre 13 Les titrages en chimie analytique 302

Chapitre 14 Principes des titrages acido-basiques 322

Chapitre 15 Systèmes acido-basiques complexes 348

Chapitre 16 Applications des titrages acido-basiques 381

Chapitre 17 Réactions et titrages par complexation et par précipitation 400

Partie IV Les méthodes électrochimiques 441

Chapitre 18 Introduction à l'électrochimie 442

Chapitre 19 Applications des potentiels standard d'oxydoréduction 473

Chapitre 20 Applications des titrages d'oxydoréduction 509

Chapitre 21 Les méthodes potentiométriques 535

Chapitre 22 Les méthodes électrogravimétriques et coulométriques 578

Chapitre 23 Les méthodes voltampérométriques 610

Partie V Les méthodes spectrochimiques 649

Chapitre 24 Introduction aux méthodes spectrochimiques 650
Chapitre 25 Les appareils de spectrométrie optique 683
Chapitre 26 La spectroscopie d'absorption moléculaire 722
Chapitre 27 La spectroscopie de fluorescence moléculaire 760
Chapitre 28 La spectroscopie atomique 773
Chapitre 29 La spectrométrie de masse 802

Partie VI Cinétique et séparations 818

Chapitre 30 Les méthodes cinétiques d'analyse 819
Chapitre 31 Introduction aux séparations analytiques 847
Chapitre 32 La chromatographie en phase gazeuse 887
Chapitre 33 La chromatographie liquide à haute performance 912
Chapitre 34 Quelques méthodes de séparation 935

Partie VII Aspects pratiques de l'analyse chimique 959

Chapitre 35 Analyse des échantillons réels 960
Chapitre 36 Préparation des échantillons pour l'analyse 970
Chapitre 37 Décomposition et dissolution des échantillons 976
Chapitre 38 Quelques méthodes d'analyse 986

Glossaire G-1

Appendice 1 La littérature de chimie analytique A-1
Appendice 2 Produits de solubilité à 25°C A-6
Appendice 3 Constantes d'acidité à 25°C A-8
Appendice 4 Constantes de formation à 25°C A-10
Appendice 5 Potentiels rédox standard et potentiels conditionnels A-12
Appendice 6 Utilisation des exponentielles et des logarithmes A-15
Appendice 7 Calculs volumétriques utilisant la normalité et la masse équivalente A-19
Appendice 8 Composés recommandés pour la préparation de solutions étalons de quelques éléments courants A-27
Appendice 9 Établissement des équations de propagation d'erreurs A-29

Réponses aux questions et aux problèmes choisis A-34

Index I-1

Table des matières

Chapitre 1 Qu'est-ce que la chimie analytique ? 1
1A Le rôle de la chimie analytique 2
1B Les méthodes d'analyse quantitative 4
1C Les étapes d'une analyse quantitative 4
1D Les systèmes de contrôle avec rétroaction : un rôle crucial en analyse chimique 9
Encadré 1-1 La mort des cerfs : une enquête illustrant l'utilisation de la chimie analytique pour résoudre un problème de toxicologie 10

Partie I Les outils de la chimie analytique 14

Chapitre 2 Produits chimiques, équipements de base et opérations unitaires de chimie analytique 15
2A Choix et manipulation des produits chimiques 16
2B Nettoyage et marquage du matériel de laboratoire 17
2C Évaporation des liquides 18
2D Mesure de la masse 18
2E Équipement et manipulations associés à la pesée 25
2F Filtration et calcination des solides 28
2G Mesure du volume 34
2H Étalonnage du matériel jaugé 43
2I Le cahier de laboratoire 45
2J La sécurité au laboratoire 46

Chapitre 3 Utilisation des feuilles de calcul en chimie analytique 48
3A Comment conserver les données et faire les calculs 49
3B Exemples plus complexes 52

Chapitre 4 Calculs utilisés en chimie analytique 62
4A Quelques unités de mesure importantes 62
Encadré 4-1 Les unités de masse atomique et la mole 65
Encadré 4-2 L'analyse dimensionnelle appliquée à l'exemple 4-2 67
4B Les solutions et leurs concentrations 67
4C La stœchiométrie chimique 75

Chapitre 5 Les erreurs dans les analyses chimiques 82
5A Quelques termes importants 84
5B Les erreurs systématiques 87

Chapitre 6 Les erreurs aléatoires dans l'analyse chimique 93
6A Nature des erreurs aléatoires 93
Encadré 6-1 Pile ou face : une expérience d'étudiants pour illustrer une distribution normale 97
6B Traitement statistique de l'erreur aléatoire 98
Encadré 6-2 Calcul des aires sous la courbe gaussienne 101
Encadré 6-3 La signification du nombre de degrés de liberté 104
Encadré 6-4 Équation pour calculer des écarts-types groupés 107
6C Écart-type des résultats calculés 110
6D Modes de présentation des résultats calculés 115

Chapitre 7 Traitement et évaluation des données statistiques 123
7A Les intervalles de confiance 124
Encadré 7-1 W. S. Gossett ("Student") 127
7B Aide statistique à la vérification d'hypothèses 129
7C Analyse de la variance 140
7D Détection des erreurs grossières 146

Chapitre 8 L'échantillonnage et l'étalonnage 153
8A Les échantillons et les méthodes analytiques 153
8B L'échantillonnage 156
8C Traitement automatisé des échantillons 164
8D L'étalonnage 167
Encadré 8-1 Laboratoire sur puce 168
Encadré 8-2 Une méthode de comparaison pour les aflatoxines 169
Encadré 8-3 Étalonnage à plusieurs variables 180
8E Chiffres significatifs pour les méthodes analytiques 186

Partie II Les équilibres chimiques 196

Chapitre 9 Les solutions aqueuses et les équilibres chimiques 197
9A La composition chimique des solutions aqueuses 197
9B L'équilibre chimique 202
Encadré 9-1 Les constantes de formation successives et globales des ions complexes 205
Encadré 9-2 Une relation très utile 206
Encadré 9-3 Forces relatives des couples acide-base conjugués 212
Encadré 9-4 La méthode des approximations successives 217

9C Les solutions tampons 219
Encadré 9-5 L'équation de Henderson-Hasselbalch 221
Encadré 9-6 Les pluies acides et le pouvoir tampon des lacs 227

Chapitre 10 Effet des électrolytes sur les équilibres chimiques 235
10A Influence des électrolytes sur les équilibres chimiques 235
10B Les coefficients d'activité 239
Encadré 10-1 Les coefficients d'activité moyens 242

Chapitre 11 Résolution de problèmes d'équilibre pour des systèmes complexes 249
11A Méthode systématique pour résoudre des problèmes impliquant des équilibres multiples 250
11B Calcul de la solubilité par la méthode systématique 256
Encadré 11-1 Expressions algébriques nécessaires pour calculer la solubilité de CaC_2O_4 dans l'eau 262
11C Séparation d'ions par contrôle de la concentration du réactif précipitant 268
Encadré 11-2 Test immunologique : équilibres dans le dosage spécifique de drogues 272

Partie III Les méthodes classiques d'analyse 279

Chapitre 12 Les méthodes gravimétriques d'analyse 280
12A La gravimétrie par précipitation 280
Encadré 12-1 La surface spécifique des colloïdes 287
12B Calcul des résultats à partir des données gravimétriques 291
12C Applications des méthodes gravimétriques 294

Chapitre 13 Les titrages en chimie analytique 302
13A Quelques termes utilisés en titrimétrie volumétrique 303
13B Les solutions étalons 305
13C Les calculs volumétriques 306
Encadré 13-1 Une autre approche de l'exemple 13-6(a) 311
Encadré 13-2 Comment arrondir la réponse de l'exemple 13-7 312
13D Les titrages gravimétriques 314
13E Les courbes de titrage 315
Encadré 13-3 Calcul des volumes de NaOH de la première colonne du tableau 13-1 317

Chapitre 14 Principes des titrages acido-basiques 322
14A Solutions et indicateurs employés dans les titrages acido-basiques 322
14B Titrage des acides forts et des bases fortes 326
Encadré 14-1 Calcul des courbes de titrage à l'aide de l'équation du bilan des charges 328
Encadré 14-2 Les chiffres significatifs dans les calculs des courbes de titrage 331
14C Courbes de titrage des acides faibles 332
Encadré 14-3 Détermination des constantes de dissociation des acides et des bases faibles 334
Encadré 14-4 Équation directrice pour les titrages acide faible/base forte 336
14D Courbes de titrage des bases faibles 337
Encadré 14-5 Détermination des valeurs des pK des acides aminés 339
14E Composition des solutions pendant les titrages acido-basiques 341
Encadré 14-6 Détermination des points de fin de titrage à partir de mesures de pH 342

Chapitre 15 Systèmes acido-basiques complexes 348
15A Mélange d'un acide fort et d'un acide faible ou d'une base forte et d'une base faible 348
15B Acides et bases polyfonctionnels 352
15C Solutions tampons comprenant des acides polyprotiques 354
15D Calcul du pH de solutions de sels amphotères 356
15E Courbes de titrage des acides polyfonctionnels 360
Encadré 15-1 La dissociation de l'acide sulfurique 368
15F Courbes de titrage des bases polyfonctionnelles 369
15G Courbes de titrage des espèces amphotères 371
Encadré 15-2 Comportement acido-basique des acides aminés 371
15H Composition des solutions d'un acide polyfonctionnel en fonction du pH 373
Encadré 15-3 Expression générale des valeurs de α 374
Encadré 15-4 Diagrammes logarithmiques de concentration 375

Chapitre 16 Applications des titrages acido-basiques 381
16A Réactifs des titrages acido-basiques 382
16B Quelques applications des titrages acido-basiques 387
Encadré 16-1 Dosage du total des protéines sériques 388
Encadré 16-2 Autres méthodes pour doser l'azote organique 388
Encadré 16-3 Masses équivalentes des acides et des bases 394

Chapitre 17 Réactions et titrages par complexation et par précipitation 400
17A Formation des complexes 400
Encadré 17-1 Calcul des valeurs de alpha pour des complexes métalliques 403
17B Titrages par des réactifs complexants inorganiques 406
Encadré 17-2 Dosage du cyanure d'hydrogène dans des effluents de réacteurs d'acrylonitrile 407
17C Réactifs complexants organiques 413
17D Titrages par des acides aminocarboxyliques 414
Encadré 17-3 Les espèces présentes dans une solution d'EDTA 415
Encadré 17-4 L'EDTA utilisé comme conservateur 418
Encadré 17-5 Les courbes de titrage par l'EDTA en présence d'un agent complexant 428
Encadré 17-6 Augmentation de la sélectivité des titrages par l'EDTA à l'aide d'agents masquants et démasquants 435
Encadré 17-7 Trousses pour le dosage de la dureté de l'eau 436

Partie IV Les méthodes électrochimiques 441

Chapitre 18 Introduction à l'électrochimie 442
18A Caractérisation des réactions d'oxydoréduction 442

Encadré 18-1 Comment équilibrer les équations d'oxydoréduction 444
18B Les cellules électrochimiques 447
Encadré 18-2 La pile à densité de Daniell 451
18C Les potentiels d'oxydoréduction 454
Encadré 18-3 Pourquoi ne peut-on pas mesurer les potentiels absolus d'électrode ? 456
Encadré 18-4 Les anciennes conventions de signe 464
Encadré 18-5 Pourquoi y a-t-il deux potentiels pour Br_2 dans le tableau 18-1 ? 466

Chapitre 19 Applications des potentiels standard d'oxydoréduction 473
19A Calcul de la tension des cellules électrochimiques 473
19B Détermination expérimentale des potentiels standard 480
Encadré 19-1 Systèmes rédox biologiques 482
19C Calcul des constantes d'équilibre des réactions rédox 482
Encadré 19-2 Expression générale pour calculer les constantes d'équilibre à partir des potentiels standard 487
19D Construction des courbes de titrage rédox 488
Encadré 19-3 Approche de l'équation directrice inverse pour les courbes de titrage rédox 497
Encadré 19-4 Vitesses de réaction et potentiels rédox 502
19E Les indicateurs d'oxydoréduction 502
19F Les points de fin de titrage potentiométriques 505

Chapitre 20 Applications des titrages d'oxydoréduction 509
20A Les réactifs auxiliaires 509
20B Applications des réducteurs étalons 511
20C Applications des oxydants étalons 515
Encadré 20-1 Dosage du chrome dans des échantillons d'eau 517
Encadré 20-2 Les antioxydants 522

Chapitre 21 Les méthodes potentiométriques 535
21A Principes généraux 536
21B Les électrodes de référence 537
21C Les potentiels de jonction liquide 539
21D Les électrodes indicatrices 540
Encadré 21-1 Une électrode sélective à membrane liquide facile à construire 552
Encadré 21-2 La structure et les performances des senseurs ISFET 554
Encadré 21-3 Analyses dans un centre médical : gaz du sang et électrolytes du sang avec un appareillage portatif 558
21E Les instruments de mesure des tensions de cellule 560
Encadré 21-4 L'erreur de charge dans les mesures de potentiel 560
Encadré 21-5 Mesures de tension à l'aide d'un amplificateur opérationnel 562
21F La potentiométrie directe 563
21G Les titrages potentiométriques 569
21H Détermination potentiométrique des constantes d'équilibre 573

Chapitre 22 Les méthodes électrogravimétriques et coulométriques 578
22A Effet du courant sur la tension de cellule 579
Encadré 22-1 Surtension et accumulateur au plomb 586
22B Sélectivité des méthodes électrolytiques 586
22C Les méthodes électrogravimétriques 588
22D Les méthodes coulométriques 594
Encadré 22-2 Titrage coulométrique du chlorure dans les fluides biologiques 603

Chapitre 23 Les méthodes voltampérométriques 610
23A Types de programmations en potentiel 611
23B Les appareils de voltampérométrie 612
Encadré 23-1 Appareils voltampérométriques utilisant des amplificateurs opérationnels 613
23C La voltampérométrie hydrodynamique 618
23D La polarographie 633
23E La voltampérométrie cyclique 635
23F La voltampérométrie impulsionnelle 639
23G Applications de la voltampérométrie 642
23H Les méthodes par redissolution 643
23I La voltampérométrie avec des microélectrodes 645

Partie V Les méthodes spectrochimiques 649

Chapitre 24 Introduction aux méthodes spectrochimiques 650
24A Propriétés du rayonnement électromagnétique 651
24B Interaction entre rayonnement et matière 654
Encadré 24-1 La spectroscopie et la découverte des éléments 657
24C Absorption d'un rayonnement 658
Encadré 24-2 Établissement de la loi de Beer 660
Encadré 24-3 Pourquoi une solution rouge est-elle rouge ? 665
24D Émission de rayonnement électromagnétique 674

Chapitre 25 Les appareils de spectrométrie optique 683
25A Les composantes de l'appareil 683
Encadré 25-1 Sources à laser : la lumière fantastique 687
Encadré 25-2 Établissement de l'équation 25-1 693
Encadré 25-3 Fabrication des réseaux gravés et holographiques 695
Encadré 25-4 Établissement de l'équation 25-2 698
Encadré 25-5 Les signaux, le bruit et le rapport signal-bruit 700
Encadré 25-6 Mesure de courants photoélectriques à l'aide d'amplificateurs opérationnels 708
25B Photomètres et spectrophotomètres UV/visible 710
25C Les spectrophotomètres infrarouge 713
Encadré 25-7 Comment fonctionne un spectromètre à transformée de Fourier ? 715

Chapitre 26 La spectroscopie d'absorption moléculaire 722
26A Spectroscopie d'absorption moléculaire dans l'ultraviolet et le visible 722
26B Méthodes photométriques et spectrophotométriques automatisées 744
26C Spectroscopie d'absorption infrarouge 746

Encadré 26-1 Production de spectres à l'aide d'un spectromètre FTIR 751

Chapitre 27 La spectroscopie de fluorescence moléculaire 760
27A Théorie de la fluorescence moléculaire 760
27B Effet de la concentration sur l'intensité de fluorescence 764
27C Les appareils de fluorescence 765
27D Applications des méthodes de fluorescence 766
Encadré 27-1 Utilisation des sondes de fluorescence en neurobiologie 767
27E La spectroscopie de phosphorescence moléculaire 769
27F Les méthodes de chimiluminescence 770

Chapitre 28 La spectroscopie atomique 773
28A Origine des spectres atomiques 774
28B Production d'atomes et d'ions 776
28C Spectrométrie d'émission atomique 786
28D Spectrométrie d'absorption atomique 790
Encadré 28-1 Dosage du mercure par spectroscopie d'absorption atomique de vapeur froide 797
28E Spectrométrie de fluorescence atomique 799

Chapitre 29 La spectrométrie de masse 802
29A Principes de spectrométrie de masse 802
29B Les spectromètres de masse 804
29C La spectrométrie de masse atomique 808
29D La spectrométrie de masse moléculaire 811

Partie VI Cinétique et séparations 818

Chapitre 30 Les méthodes cinétiques d'analyse 819
30A Les vitesses des réactions chimiques 820
Encadré 30-1 Les enzymes 827
30B Détermination des vitesses de réaction 833
Encadré 30-2 Les réactions rapides et le mélange à écoulement bloqué 833
30C Applications des méthodes cinétiques 840
Encadré 30-3 Le dosage enzymatique de l'urée 842

Chapitre 31 Introduction aux séparations analytiques 847
31A Séparation par précipitation 848
31B Séparation par distillation 852
31C Séparation par extraction 852
Encadré 31-1 Dérivation de l'équation 31-3 854
31D Séparation par échange d'ions 857
Encadré 31-2 Les adoucisseurs d'eau ménagers 860
31E Séparations chromatographiques 861
Encadré 31-3 Quelle est l'origine des termes *plateau* et *hauteur de plateau* ? 871
Encadré 31-4 Établissement de l'équation 31-24 872

Chapitre 32 La chromatographie en phase gazeuse 887
32A Appareillage de chromatographie gaz-liquide 888
32B Colonnes de chromatographie gazeuse et phases stationnaires 897
32C Applications de la chromatographie gaz-liquide 901
Encadré 32-1 Identification des métabolites de médicaments dans le sang par *GC-MS* 903
32D La chromatographie gaz-solide 909

Chapitre 33 La chromatographie liquide à haute performance 912
33A Appareillage 913
Encadré 33-1 LC/MS et LC/MS/MS 920
33B La chromatographie de partage 921
33C La chromatographie d'adsorption 924
33D La chromatographie par échange d'ions 925
33E La chromatographie d'exclusion stérique 927
Encadré 33-2 Séparation des fullerènes par chromatographie 929
33F La chromatographie d'affinité 931
33G La chromatographie chirale 931
33H Comparaison de la chromatographie liquide à haute performance et de la chromatographie gaz-liquide 932

Chapitre 34 Quelques méthodes de séparation 935
34A Les séparations en phase supercritique 935
34B La chromatographie planaire 940
34C L'électrophorèse capillaire 942
Encadré 34-1 Barrette d'électrophorèse capillaire pour le séquençage ADN 949
34D L'électrochromatographie capillaire 949
34E Le fractionnement d'écoulement de champ 952

Partie VII Aspects pratiques de l'analyse chimique 959

Chapitre 35 Analyse des échantillons réels 960
35A Les échantillons réels 960
35B Choix d'une méthode analytique 962
35C L'exactitude dans l'analyse de matériaux complexes 967

Chapitre 36 Préparation des échantillons pour l'analyse 970
36A Préparation des échantillons de laboratoire 970
36B L'humidité dans les échantillons 972
36C Dosage de l'eau dans les échantillons 975

Chapitre 37 Décomposition et dissolution des échantillons 976
37A Sources d'erreur lors de la décomposition et de la dissolution 977
37B Décomposition d'échantillons par des acides inorganiques en récipient ouvert 977
37C Décompositions par micro-ondes 979
37D Méthodes de combustion pour décomposer des échantillons organiques 982
37E Décomposition de matériaux inorganiques par des fondants 984

Chapitre 38 Quelques protocoles analytiques 986
38A Quelques manipulations préliminaires 987
38B Méthodes d'analyse gravimétrique 996
38C Titrages acido-basiques 1000
38D Titrages par précipitation 1009

38E Titrages par complexation avec l'EDTA 1012
38F Titrages par le permanganate de potassium 1015
38G Titrages par l'iode 1021
38H Titrages par le thiosulfate de sodium 1023
38I Titrages par le bromate de potassium 1026
38J Méthodes potentiométriques 1028
38K Méthodes électrogravimétriques 1032
38L Titrages coulométriques 1034
38M Voltampérométrie 1036
38N Méthodes basées sur la photométrie 1038
38O Fluorescence moléculaire 1042
38P Spectroscopie atomique 1043
38Q Applications des résines échangeuses d'ions 1046
38R Chromatographie gaz-liquide 1048

Glossaire G-1

Appendice 1 La littérature de chimie analytique A-1
Appendice 2 Produits de solubilité à 25°C A-6
Appendice 3 Constantes d'acidité à 25°C A-8
Appendice 4 Constantes de formation à 25°C A-10
Appendice 5 Potentiels rédox standard et potentiels conditionnels A-12
Appendice 6 Utilisation des exponentielles et des logarithmes A-15
Appendice 7 Calculs volumétriques utilisant la normalité et la masse équivalente A-19
Appendice 8 Composés recommandés pour la préparation de solutions étalons de quelques éléments courants A-27
Appendice 9 Établissement des équations de propagation d'erreurs A-29

Réponses aux questions et aux problèmes choisis A-34

Index I-1

Avant-propos

La neuvième édition de *Fundamentals of Analytical Chemistry* est un manuel d'introduction conçu essentiellement pour un cours d'un ou deux semestres des études supérieures en chimie. Depuis la publication de la huitième édition, le champ d'application de la chimie analytique a continué à évoluer et donc, nous avons inclus dans cette édition de nombreuses applications à la biologie, la médecine, la science des matériaux, l'écologie, la médecine légale et d'autres domaines connexes. Comme dans l'édition précédente, nous avons incorporé beaucoup d'applications de feuilles de calcul, d'exemples et d'exercices. Nous avons revu certains anciens traitements pour y intégrer l'appareillage et les techniques contemporains. En réponse aux commentaires de nombreux lecteurs et critiques, nous avons ajouté un chapitre sur la spectrométrie de masse de manière à dispenser un enseignement détaillé sur ce sujet essentiel le plus tôt possible dans le curriculum de chimie. L'ouvrage associé *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*, disponible via le site http://www.cengage.com/ offre aux étudiants un guide d'étude pour l'application des feuilles de calcul à la chimie analytique et présente beaucoup d'exploitations supplémentaires des feuilles de calcul.

Nous sommes conscients que les cours de chimie analytique varient d'une institution à l'autre et dépendent du matériel disponible, du temps alloué à la chimie analytique dans le curriculum de chimie et des objectifs personnels des enseignants. C'est pourquoi nous avons conçu la neuvième édition de *Fundamentals of Analytical Chemistry* pour que les enseignants puissent adapter le texte à leurs objectifs et que les étudiants découvrent les concepts de chimie analytique à plusieurs niveaux : par des descriptions, des schémas, des illustrations, des encadrés intéressants et pertinents.

Depuis la sortie de la huitième édition de cet ouvrage, les devoirs et les responsabilités de la préparation et de l'écriture d'une nouvelle édition nous sont tombés dessus (FJH et SRC). En effectuant les modifications et les améliorations décrites ci-dessus et dans la suite de l'avant-propos, nous avons conservé la philosophie et l'organisation de base des huit éditions précédentes et avons essayé de conserver les critères de qualité qui caractérisaient ces textes.

Objectifs

Cet ouvrage a pour premier objectif de fournir une base solide aux principes fondamentaux de chimie qui sont particulièrement importants pour la chimie analytique. Deuxièmement, nous souhaitons que les étudiants développent une bonne approche de la tâche difficile que constitue l'évaluation de l'exactitude et de la précision des données expérimentales et qu'ils montrent comment ces estimations peuvent être affinées en appliquant les méthodes statistiques aux données analytiques. Troisièmement, nous visons à introduire une gamme étendue de techniques récentes et classiques utilisées en chimie analytique. Quatrièmement, nous espérons que, avec l'aide de cet ouvrage, les étudiants développeront les aptitudes nécessaires pour résoudre des problèmes analytiques quantitatifs, notamment en s'aidant de feuilles de calcul pour résoudre des

problèmes, effectuer des calculs et créer des simulations de phénomènes chimiques. Enfin, notre but est d'enseigner une pratique de laboratoire qui confortera les étudiants dans l'assurance d'obtenir des résultats analytiques de qualité et qui soulignera l'importance du souci du détail lors de l'acquisition de ces données.

Contenu et plan

La matière de ce manuel couvre à la fois les aspects fondamentaux et les aspects pratiques de l'analyse chimique. Nous avons organisé les chapitres en **parties** qui regroupent des sujets proches. Il y a sept **parties** principales après la brève introduction dans le chapitre 1.

- La **partie I** couvre les outils de chimie analytique et comprend sept chapitres. Le chapitre 2 décrit les produits et l'appareillage utilisés dans un laboratoire d'analyse et contient de nombreuses photographies d'opérations analytiques. Le chapitre 3 est une présentation didactique de l'utilisation de feuilles de calcul en chimie analytique. Le chapitre 4 passe en revue les calculs de base de chimie analytique, comme les expressions des concentrations chimiques et les relations stœchiométriques. Les chapitres 5, 6 et 7 présentent des sujets de statistiques et d'analyse de données qui sont importants en chimie analytique, et font largement appel aux feuilles de calcul. L'analyse de la variance ANOVA est incluse dans le chapitre 7 et le chapitre 8 donne des détails sur l'échantillonnage et l'étalonnage.
- La **partie II** traite des principes et des applications des systèmes à l'équilibre chimique dans l'analyse quantitative. Le chapitre 9 étudie les principes de base des équilibres chimiques. Le chapitre 10 discute des effets des électrolytes sur les systèmes à l'équilibre. L'approche systématique des problèmes d'équilibre des systèmes complexes est le sujet du chapitre 11.
- La **partie III** rassemble plusieurs chapitres traitant de la chimie analytique gravimétrique et volumétrique classique. L'analyse gravimétrique est décrite dans le chapitre 12. Dans les chapitres 13 à 17, on présente la théorie et la pratique des méthodes titrimétriques d'analyse, comme les titrages acido-basiques, les titrages par précipitation et les titrages complexométriques. On exploite une approche systématique de l'équilibre et on utilise des feuilles de calcul.
- La **partie IV** est consacrée aux méthodes électrochimiques. Après une introduction à l'électrochimie dans le chapitre 18, le chapitre 19 décrit les nombreuses utilisations des potentiels d'électrode. Les titrages par oxydoréduction constituent le sujet du chapitre 20. Le chapitre 21 présente l'utilisation des méthodes potentiométriques pour mesurer des concentrations d'espèces moléculaires et ioniques. Le chapitre 22 étudie les méthodes macroélectrolytiques d'électrogravimétrie et de coulométrie. Le chapitre 23 discute des méthodes voltampérométriques comme la voltampérométrie cyclique et à balayage linéaire, la redissolution anodique et la polarographie.
- La **partie V** présente les méthodes spectroscopiques d'analyse. La nature de la lumière et son interaction avec la matière sont étudiées dans le chapitre 24. Les instruments spectroscopiques et leurs composantes sont les sujets étudiés dans le chapitre 25. Les diverses applications des méthodes de spectroscopie d'absorption moléculaire sont discutées en détail dans le chapitre 26, alors que le chapitre 27 aborde la spectroscopie de fluorescence moléculaire. Le chapitre 28 couvre diverses méthodes de spectrométrie atomique, comme les méthodes d'émission de flamme et à plasma et la spectroscopie d'absorption atomique de flamme. Le chapitre 29 sur la spectrométrie de masse atomique est nouveau dans cette édition et fournit une introduction aux sources d'ionisation, aux analyseurs de masse et aux détecteurs d'ions.
- La **partie VI** comprend cinq chapitres traitant de la cinétique et des séparations analytiques. On traite des méthodes cinétiques d'analyse dans le chapitre 30. Le chapitre 31 aborde les séparations analytiques, comme les échanges d'ions et les diverses méthodes chromatographiques. Le chapitre 32 discute de la chromatographie

gazeuse, alors que la chromatographie liquide à haute performance est présentée dans le chapitre 33. Le dernier chapitre de cette partie, le chapitre 34 introduit quelques méthodes de séparation, comme la chromatographie par fluide supercritique, l'électrophorèse capillaire et le fractionnement d'écoulement de champ.

- La **partie VII,** enfin, consiste en quatre chapitres traitant des aspects pratiques de la chimie analytique. On considère des échantillons réels et on les compare aux échantillons idéaux dans le chapitre 35. On discute des méthodes de préparation des échantillons dans le chapitre 36, et des techniques de décomposition et de dissolution d'échantillons dans le chapitre 37. L'ouvrage se termine par le chapitre 38 qui donne des modes opératoires détaillés pour des expériences de laboratoire qui couvrent de nombreux principes et applications présentés dans les chapitres précédents.

Flexibilité

Étant subdivisée en parties, cette édition permet une grande flexibilité pour l'utilisation de son contenu. La plupart des parties peuvent être utilisées de manière isolée ou prises dans un ordre différent. Par exemple, certains enseignants pourraient aborder les méthodes spectroscopiques avant les méthodes électrochimiques ou les séparations avant les méthodes spectroscopiques.

Points forts

Cette édition présente beaucoup de méthodes et d'encadrés destinés à améliorer l'apprentissage de l'étudiant et à fournir un outil d'enseignement polyvalent pour l'enseignant.

Équations importantes. Pour les souligner et les mettre en évidence, les équations jugées les plus importantes sont présentées sur un fond coloré.

Niveau mathématique. En général, les principes d'analyse chimique développés ici sont basés sur l'algèbre élémentaire. Certains des concepts présentés font appel au calcul différentiel et intégral de base.

Exemples résolus. Un grand nombre d'exemples résolus aident à la compréhension des concepts de chimie analytique. Dans cette édition, nous avons titré les exemples pour une identification plus facile. Comme dans la huitième édition, nous continuons à inclure les unités dans les calculs et nous utilisons la convention des chiffres significatifs pour contrôler leur exactitude. Les exemples constituent également des modèles pour la résolution des problèmes proposés à la fin de la plupart des chapitres. Beaucoup de ceux-ci font appel à des feuilles de calcul, comme on le décrit par la suite. En général, les résolutions des exemples traités sont précédées du titre **Solution** pour plus de clarté.

Feuilles de calcul. Tout au long de l'ouvrage, nous avons introduit des feuilles de calcul pour la résolution de problèmes, l'analyse graphique et beaucoup d'autres applications. On a adopté le logiciel Excel de Microsoft® pour ces calculs, mais les instructions pourraient être facilement adaptées à d'autres programmes. Beaucoup d'autres exemples détaillés sont présentés dans l'ouvrage associé *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*. Nous avons essayé de documenter chaque feuille de calcul avec toutes les formules et les données introduites.

Résumés des feuilles de calcul. Des références à l'ouvrage associé *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry* sont données dans les résumés des feuilles de calcul. Elles permettent de diriger l'utilisateur vers des exemples, des travaux pratiques et les sources des sujets présentés.

Question et problèmes. Un grand nombre de questions et de problèmes sont proposés à la fin de la plupart des chapitres. Les réponses à environ la moitié des problèmes sont données à la fin de l'ouvrage. Beaucoup de problèmes se résolvent de préférence à l'aide de feuilles de calcul. Ils sont identifiés par l'icône d'une feuille de calcul placée dans la marge à côté du problème.

Problèmes-défis. La plupart des chapitres comportent un problème-défi après les questions et problèmes classiques. Ce sont des problèmes ouverts, typiques d'un travail de recherche, qui sont plus stimulants que les problèmes habituels. Ils peuvent comporter plusieurs étapes dépendant l'une de l'autre ou peuvent nécessiter des recherches en bibliothèque ou sur Internet. Nous espérons que ces problèmes-défis stimulent la discussion et prolongent les sujets du chapitre vers de nouveaux domaines. Nous encourageons les enseignants à les utiliser de manière innovante, comme dans des projets de groupe, des travaux pratiques liés à des enquêtes et des discussions de cas. Comme beaucoup de problèmes-défis sont souvent ouverts et peuvent avoir plusieurs solutions, nous ne leur donnons pas de réponse ou d'explication.

Encadrés. Tout au long de l'ouvrage, on trouve une série d'encadrés. Ces articles contiennent des applications intéressantes de chimie analytique en relation avec le monde moderne, la dérivation d'équations, des explications de points théoriques relativement difficiles ou des notes historiques. Citons à titre d'exemple : W. S. Gosset (Student) (chapitre 7), les antioxydants (chapitre 20), la spectroscopie à transformée de Fourier (chapitre 25), les méthodes LC/MS/MS (chapitre 33) et l'électrophorèse capillaire pour le séquençage de l'ADN (chapitre 34).

Illustrations et photographies. Nous sommes persuadés que les photographies, les dessins, les schémas et autres aides visuelles constituent une aide importante à l'apprentissage. Nous avons donc inclus des supports visuels nouveaux et mis à jour pour aider l'étudiant. La plupart des schémas sont en deux couleurs afin d'améliorer le contenu informatif et pour souligner les aspects importants des figures. Les photos et les planches en couleurs, réalisées exclusivement pour cet ouvrage par le célèbre chimiste photographe Charles Winters, illustrent les concepts, les équipements et les modes opératoires qu'il est difficile d'illustrer par des schémas.

Légendes de figures plus explicites. Nous avons essayé de rendre les légendes des figures les plus explicites possibles afin que leur lecture apporte un second niveau d'explication de beaucoup de concepts. Dans certains cas, les figures sont autonomes, à la manière des illustrations du *Scientific American.*

Sur le Web. À la fin de la plupart des chapitres, nous avons inséré un bref encadré de recherches à faire sur Internet. On y demande à l'étudiant de trouver des informations sur le Web, d'effectuer des recherches en ligne, de visiter les sites de fabricants d'équipements ou de résoudre des problèmes analytiques. Ces travaux sur le Web et les liens qui y sont donnés visent à pousser l'étudiant à explorer les informations disponibles sur Internet.

Glossaire. À la fin de l'ouvrage, nous avons placé un glossaire qui définit les plus importants termes, phrases, techniques et opérations utilisés dans le texte. Le glossaire vise à donner aux étudiants un accès rapide à la signification des termes sans avoir à les rechercher dans le texte.

Appendices. Dans les appendices, on trouve une mise à jour des références bibliographiques de chimie analytique ; des tables de constantes chimiques, de potentiels d'électrodes et de composés recommandés pour la préparation de solutions étalons ; des textes relatifs à l'utilisation des logarithmes et des exponentielles, et à la normalité et aux équivalents (termes qui ne sont pas utilisés dans l'ouvrage même) ; et une dérivation des équations de propagation d'erreur. Les pages – qui se trouvent à la fin de cet ouvrage présentent un diagramme en couleurs des indicateurs chimiques, un tableau périodique, un tableau UICPA 2009 des masses atomiques et un tableau des masses molaires des composés les plus couramment utilisés en chimie analytique basé sur les masses atomiques de 2009.

Quoi de neuf

Les utilisateurs de la huitième édition trouveront de nombreuses modifications dans la neuvème édition, tant dans le contenu que dans le style et la présentation.

Contenu. On a effectué de nombreuses modifications pour améliorer l'ouvrage.

- Beaucoup de chapitres ont été renforcés par l'ajout d'exemples de feuilles de calcul, d'applications et de problèmes. Le chapitre 3 présente des didacticiels pour l'élaboration et l'utilisation des feuilles de calcul. Beaucoup d'autres exercices se trouvent dans le supplément *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*, et nombre d'entre eux ont été corrigés, mis à jour et développés.
- Pour se conformer à l'utilisation actuelle de l'UICPA, les définitions de la concentration molaire ont été actualisées dans le chapitre 4 et la terminologie associée comme *la concentration molaire* et *la concentration analytique molaire* a été utilisée tout au long de l'ouvrage.
- Les chapitres sur les statistiques (5–7) ont été mis à jour pour être en conformité avec la terminologie des statistiques modernes. L'analyse de variance (ANOVA) a été incluse dans le chapitre 7. ANOVA est très facile à appliquer à l'aide des programmes des feuilles de calcul actuels et très utile pour résoudre les problèmes analytiques. Ces chapitres sont très proches de notre supplément Excel via les exemples, les encadrés et les résumés.
- Dans le chapitre 8, les explications des notions d'étalon externe, d'étalon interne et des méthodes d'additions connues ont été clarifiées, étendues et décrites de façon plus approfondie. On a porté une attention particulière à l'utilisation de la méthode des moindres carrés dans l'étalonnage.
- Pour le chapitre 11, on a écrit une nouvelle introduction à l'équation du bilan de matière.
- Une explication et une note marginale ont été ajoutées au facteur gravimétrique.
- Un nouvel encadré sur le développement de l'équation directrice a été ajouté au chapitre 14.
- Le chapitre 17 a été réécrit pour inclure les titrages par complexation et par précipitation.
- Les chapitres 18, 19, 20 et 21 sur les cellules électrochimiques et les potentiels de cellule ont été remaniés pour clarifier et unifier la discussion. Le chapitre 23, modifié pour réduire l'accent sur la polarographie classique, comprend à présent une discussion sur la voltampérométrie cyclique.
- Dans le chapitre 25, la discussion sur les détecteurs thermiques IR met maintenant plus l'accent sur le détecteur pyroélectrique DTGS.
- Le chapitre 29 introduit la spectrométrie de masse atomique et la spectrométrie de masse moléculaire, et couvre les similitudes et les différences entre ces méthodes. L'introduction à la spectrométrie de masse permet que les chapitres sur la séparation (31–34) mettent plus l'accent sur des techniques combinées, comme les méthodes chromatographiques avec la détection par spectrométrie de masse.
- Les problèmes-défis ont été mis à jour, augmentés et remplacés si nécessaire.
- Des DOI (*Digital Objet Identifier*) ont été ajoutés à la plupart des références bibliographiques. Ces identifiants universels simplifient énormément la localisation des articles par un lien avec le site web **www.doi.org**. On peut taper un DOI sur la page d'accueil, et quand l'identifiant est soumis, le navigateur renvoie directement à l'article sur le site web de l'éditeur. Par exemple, on peut taper 10.1351/goldbook.C01222, et le navigateur renvoie à l'article UICPA sur la concentration. Sinon, on peut entrer directement le DOI dans le blanc URL de n'importe quel navigateur sous la forme http://dx.doi.org/10.1351/goldbook.C01222. Notez que les étudiants ou les enseignants doivent avoir un accès autorisé à la publication intéressante.

Style et format. Nous avons continué de modifier le style et la présentation pour rendre le texte plus lisible et convivial.

- Nous avons essayé d'utiliser des phrases plus courtes, d'avoir recours à la voix active et d'utiliser un style d'écriture plus proche de la conversation.
- Nous utilisons des légendes de figures plus descriptives pour permettre à un étudiant de comprendre la figure et sa signification sans avoir à sauter de la légende au texte.
- Dans la plupart des chapitres, des modèles moléculaires s'utilisent largement pour stimuler l'intérêt pour la beauté des structures moléculaires et renforcer les concepts

structuraux et la chimie descriptive présentés dans les cours de chimie générale de niveau supérieur.
- Plusieurs nouvelles figures ont remplacé des figures obsolètes des anciennes éditions.
- Des photographies prises spécialement pour cet ouvrage sont utilisées lorsqu'elles permettent d'illustrer des techniques, des opérations et des appareillages importants.
- Les notes en marge sont utilisées tout au long de l'ouvrage pour souligner les concepts discutés ou renforcer l'information clé.
- Des mots-clés sont définis en marge tout au long de l'ouvrage.
- Tous les exemples séparent bien la question de sa réponse ou de sa résolution.

Remerciements

Nous tenons à remercier pour leurs commentaires et suggestions les nombreux relecteurs qui ont critiqué la huitième édition avant la rédaction de cette édition ou qui ont relu ce manuscrit à divers stades.

Relecteurs

Lane Baker,
Indiana University
Heather Bullen,
Northern Kentucky University
Peter de Boves Harrington,
Ohio University
Jani Ingram,
Northern Arizona University
R. Scott Martin,
St. Louis University
Gary Rice,
College of William and Mary
Kathryn Severin,
Michigan State University
Dana Spence,
Michigan State University
Scott Waite,
University of Nevada, Reno

Nous remercions spécialement pour son aide le professeur David Zellmer, California State University, Fresno, qui a vérifié l'exactitude du manuscrit. Sa profonde connaissance de la chimie analytique, son sens aigu du détail et ses prouesses dans la résolution des problèmes et des feuilles de calcul constituent des acquis importants pour notre équipe. Nous sommes particulièrement reconnaissants au regretté Bryan Walker qui, alors qu'il était étudiant du cours de chimie analytique de David Zellmer, s'amusa à relever plusieurs erreurs que ni Dave (ni nous) n'avions détectées dans la huitième édition. Sa personnalité agréable, son talent académique et son attention aux détails ont inspiré Dave pendant qu'il travaillait avec nous sur cette édition. Nous étendons nos remerciements particuliers à James Edwards, Université de Saint-Louis, qui a vérifié les réponses aux questions et aux problèmes. Nous apprécions également le bon travail du professeur Bill Vining, Université d'État de New York, Oneonta, qui a préparé beaucoup de travaux dirigés en ligne, et de Charles M. Winters qui a contribué à un grand nombre de photographies dans le texte et à la plupart des planches en couleurs.

Notre équipe de rédaction bénéficie de l'aide d'une excellente documentaliste technique, Mme Janette Carver de la bibliothèque scientifique de l'Université du Kentucky. Elle nous a aidés de nombreuses manières dans l'élaboration de cet ouvrage, notamment en vérifiant les références, en effectuant des recherches bibliographiques et en gérant les prêts interbibliothèques. Nous apprécions sa compétence, son enthousiasme et sa bonne humeur.

Nous sommes reconnaissants aux membres du personnel de Cengage qui nous a fourni un solide appui durant l'élaboration de ce texte. Le parrainage de l'éditeur Chris Simpson a assuré une excellente direction et nous a encouragés tout au long de ce projet. C'est notre quatrième ouvrage avec l'éditeur principal Sandi Kiselica. Comme toujours,

elle a effectué un travail magnifique en supervisant et en organisant ce projet, en assurant sa continuité et en faisant de nombreux commentaires et des suggestions importantes. Pour faire simple, elle est la meilleure dans cette activité, et nous apprécions sincèrement son travail. Nous sommes reconnaissants à notre relecteur-correcteur, James Corrick, pour sa régularité et son attention aux détails. Son regard affûté et ses excellentes compétences éditoriales ont contribué de manière significative à la qualité du texte. Alicia Landsberg a effectué un bon travail de coordination des diverses matières secondaires et Jeremy Glover, notre documentaliste photos, s'est acquitté des nombreuses tâches associées à l'obtention des nouvelles photographies et a obtenu les autorisations pour les graphiques. Erin Donahue, chef de projet de PreMediaGlobal, a fait avancer le projet avec des rappels quotidiens et de fréquentes mises à jour du programme tout en coordonnant tout le procédé de production. Son homologue à Cengage était le chef de projet Jennifer Risden qui a coordonné le processus de rédaction. Enfin, nous remercions Rebecca Berardy Schwartz, notre éditeur chez Cengage pour cette édition.

Ceci est la première édition de *Fundamentals of Analytical Chemistry* rédigée sans les compétences, la supervision et les conseils de nos coauteurs aînés Douglas A. Skoog et Donald M. West. Doug décéda en 2008 et Don le suivit en 2011. Doug fut le professeur de Don alors qu'il était étudiant de troisième cycle à l'Université de Stanford, et ils ont commencé à écrire ensemble des manuels de chimie analytique dans les années 1950. Ils ont produit vingt éditions des trois manuels les plus vendus sur une période de quarante-cinq ans. Les vastes connaissances de chimie analytique et le style accompli de Doug couplés à la compétence organisationnelle et au soin du détail de Don formaient un complément exceptionnel. Nous aspirons à maintenir le niveau d'excellence du Skoog et West en continuant à construire sur leur héritage. En hommage à leur contribution évidente à la philosophie, à l'organisation et à l'écriture de cet ouvrage et de beaucoup d'autres, nous avons choisi de citer leurs noms au-dessus du titre. Depuis la publication de la huitième édition, l'équipe a perdu une autre partenaire, Judith B. Skoog, la femme de Doug, qui mourut en 2010. Judith était une assistante de rédaction de classe mondiale qui a tapé et corrigé les épreuves de vingt éditions de trois manuels (et la plupart des modes d'emploi), ce qui correspond à plus de 100 000 pages. Son exactitude, sa vitesse, sa ténacité, sa bonne humeur et son amitié nous manquent pour produire de beaux manuscrits.

Enfin, nous sommes très reconnaissants à nos épouses Vicki Holler et Nicky Crouch pour leurs conseils, leur patience et leur soutien pendant les années nécessaires à l'écriture de ce texte et de sa préparation pour la publication.

F. James Holler
Stanley R. Crouch

Note liminaire des traducteurs

La parution de la neuvième édition de *Fundamentals of Analytical Chemistry* de Skoog, West, Holler et Crouch démontre clairement que la renommée dont jouit ce traité est totalement justifiée. La remise à jour permanente d'un domaine en évolution souvent rapide, du moins en ce qui concerne les techniques, le souci pédagogique constant des auteurs, qui se traduit par une amélioration régulière de l'exposé de la matière, sont les principales raisons pour lesquelles *Fundamentals of Analytical Chemistry* est devenu et demeure l'un des meilleurs ouvrages de référence auprès de nombreuses générations d'étudiants. Peu de traités de chimie analytique existent en français, aussi est-ce avec beaucoup d'enthousiasme que, en dépit de l'ampleur de la tâche, nous avons accepté la proposition de la maison d'édition De Boeck Supérieur de traduire cette neuvième édition.

La structure et le contenu de ce livre sont clairement exposés dans la préface due aux auteurs, cependant nous voudrions souligner quelques points qui nous paraissent importants. Le manuel a été conçu de manière à s'adapter aisément à tout cours de chimie

analytique destiné à tous les étudiants en Sciences. Les notions essentielles permettant l'évaluation de la qualité des résultats de l'analyse, telles que exactitude et précision, sont définies clairement dans la première partie et utilisées avec beaucoup de pertinence tout au long de l'ouvrage. À côté des modifications introduites pour améliorer et actualiser les techniques déjà présentes dans la huitième édition, il faut souligner qu'un nouveau chapitre consacré à la spectrométrie de masse a été ajouté dans cette nouvelle édition.

Le souci pédagogique constant des auteurs se traduit par l'introduction de nombreux exemples numériques et d'exercices en fin de chapitre. La présence d'encadrés ainsi que de notes en marge facilite grandement la compréhension de la matière exposée en la rendant vivante et proche des problèmes de la vie courante. Enfin, un index très complet permet de trouver rapidement le sujet recherché tandis qu'un glossaire riche de plus de huit cents entrées définit clairement la signification des termes utilisés ; il n'est sans doute pas inutile de préciser que ce glossaire représente plus qu'une traduction littérale de l'original mais qu'il a été adapté par les traducteurs au génie propre de la langue française.

À ce propos, il nous semble important de rappeler que tout progrès de la Science nécessite de disposer d'un vocabulaire précis. Nous avons dès lors eu comme souci constant d'utiliser un langage scientifique correct, parfois au détriment d'une certaine élégance de style. Dans ce but, nous avons systématiquement fait appel au *Compendium de la Nomenclature en Chimie Analytique* édité par la Division de Chimie Analytique (UICPA) de la Société Chimique de France ainsi qu'au *Compendium de Terminologie Chimique* de J.C. Richer de l'Université de Montréal.

Lors de ce travail de traduction, nous avons également tenu à améliorer la qualité générale de l'ouvrage par une révision scientifique qui a notamment été consacrée à la correction de nombreuses erreurs, souvent numériques, présentes dans l'édition originale. De plus, étant donné notre formation spécifique et notre expérience de l'enseignement de la Chimie Analytique, il nous a paru nécessaire de modifier l'exposé des bases des méthodes électroanalytiques tout en conservant cependant le cadre défini par les auteurs ; nous avons ainsi été amenés à clarifier les notions de potentiel et de courant, à préciser la manière de mesurer ces deux grandeurs et à mieux décrire le fonctionnement des cellules électrochimiques.

Enfin, il nous paraît important de souligner que cet ouvrage, qui s'adresse en premier lieu aux étudiants en Sciences, ne pourra guère être ignoré par toute personne qui, impliquée dans le vaste domaine de l'analyse chimique, se trouve soudain confrontée à la nécessité d'aborder et de résoudre des problèmes nouveaux.

Nous adressons nos remerciements les plus sincères aux collègues de l'Université Libre de Bruxelles qui n'ont pas hésité à consacrer le temps nécessaire pour répondre aux questions que nous leur avons posées. Nous tenons également à remercier Philippe Buess pour le temps et la patience consacrés à la mise à jour des textes nouveaux dans cette neuvième édition ; qu'il trouve ici l'expression de notre profonde gratitude.

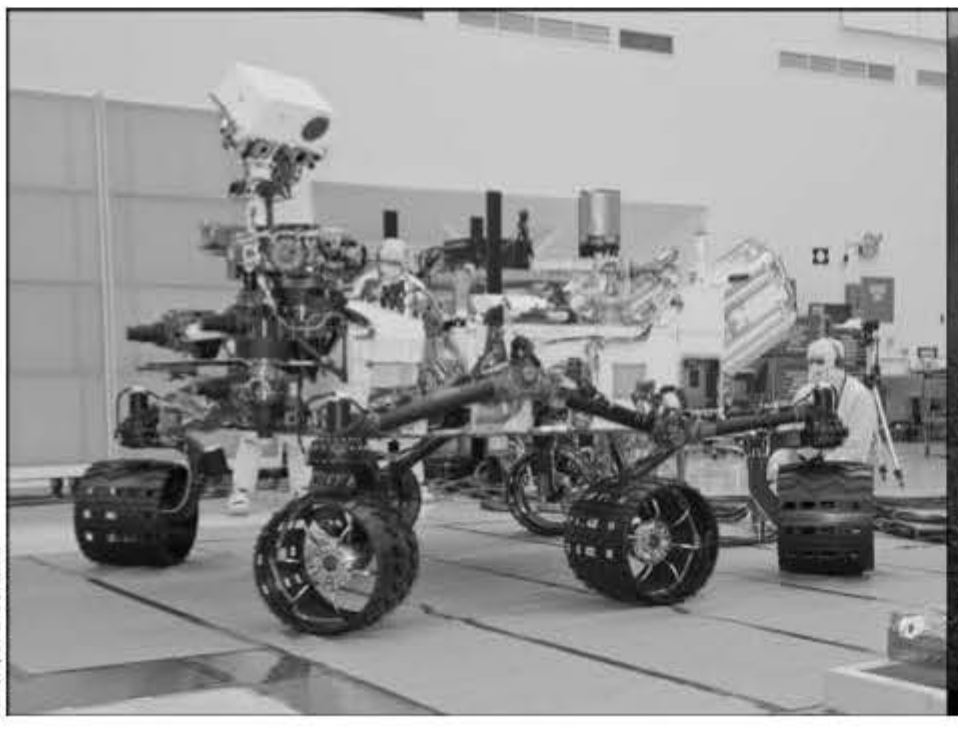
Claudine Buess-Herman
Josette Dauchot
Thomas Doneux
Université Libre de Bruxelles

CHAPITRE 1

Qu'est-ce que la chimie analytique ?

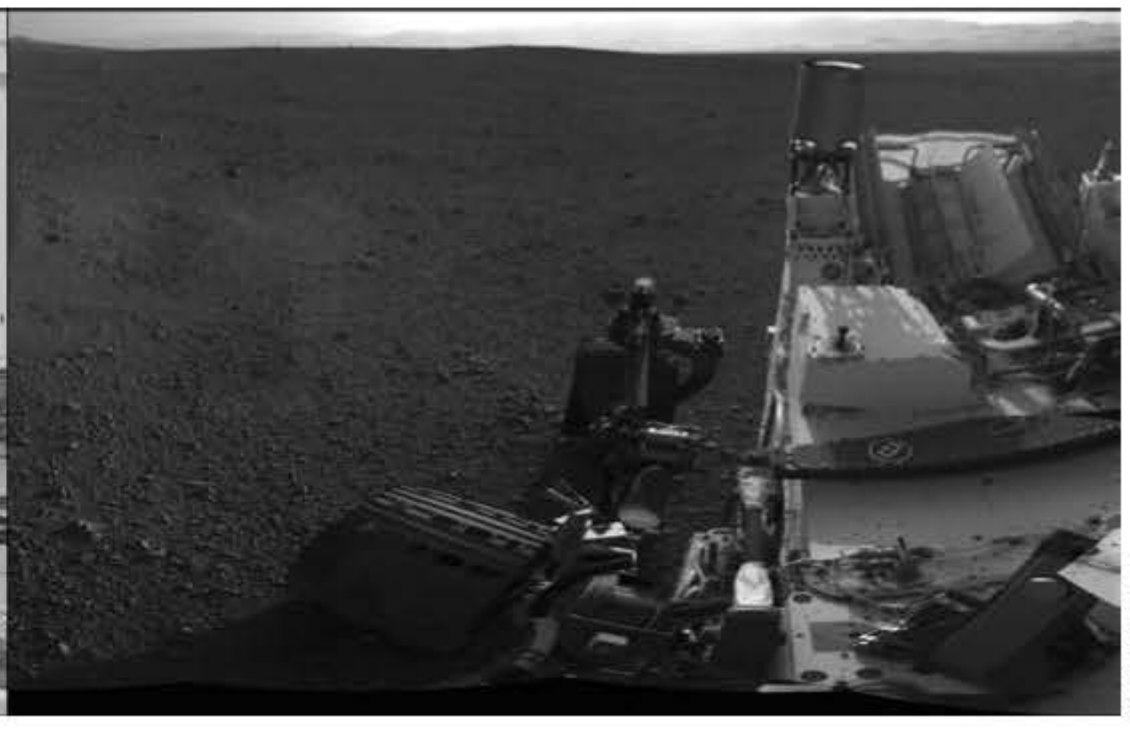
La chimie analytique est une science de mesure regroupant un ensemble d'idées et de méthodes puissantes que l'on utilise dans tous les domaines de la science, de la technique et de la médecine. Des illustrations fascinantes de la puissance et de l'importance de la chimie analytique se sont présentées, se présentent et se présenteront au cours des explorations de la NASA sur la planète Mars. Le 4 juillet 1997, le vaisseau spatial Pathfinder *déposa le robot* Sojourner *à la surface de Mars. Des appareils analytiques ont envoyé des informations sur la composition chimique des roches et du sol. Les prélèvements effectués par la sonde suggèrent que Mars fut jadis chaud et humide avec de l'eau liquide à sa surface et de la vapeur d'eau dans son atmosphère. En janvier 2004, les robots* Spirit *et* Opportunity *se sont posés sur le sol de Mars pour une mission de trois mois. Le spectromètre de rayons X à particules alpha et le spectromètre Mössbauer embarqués sur le robot* Spirit *ont fourni un résultat majeur, la découverte de dépôts concentrés de silice, et, sur un site différent, des concentrations élevées de carbonate.* Spirit *a continué l'exploration et la transmission de données jusqu'en 2010, au-delà des prévisions les plus optimistes. Encore plus stupéfiant,* Opportunity *continue à parcourir la surface de Mars et a couvert plus de 33 kilomètres en mars 2012, explorant et transmettant des images de cratères, de petites collines et d'autres particularités.*

Fin 2011 a été lancé le Mars Science Laboratory, *embarqué sur le robot* Curiosity. *Il est arrivé le 6 août 2012 avec une foule d'instruments d'analyse à bord. Le module*



NASA/JPL-Caltech

Le robot *Curiosity* à bord de *Mars Science Laboratory*



NASA/JPL-Caltech

Curiosity observe le paysage martien du cratère Gale, août 2012.

Chemistry and Camera *comprend un spectromètre à plasma induit par laser* (laser-induced breakdown spectrometer LIBS, *voir Chapitre 28*) *et une télécommande de micro-imagerie. L'appareillage* LIBS *permet de doser de nombreux éléments sans préparer d'échantillon. Il peut déterminer la nature et la quantité d'éléments majeurs, mineurs ou à l'état de traces et peut détecter des minéraux hydratés. Le module d'analyse d'échantillons inclut un spectromètre de masse à quadripôle (Chapitre 29), un chromatographe en phase gazeuse (Chapitre 32) et un spectromètre à laser modulable (Chapitre 25). Son rôle est d'évaluer les sources de composés carbonés, de rechercher des substances organiques importantes pour la vie, de dévoiler les états chimiques et isotopiques de plusieurs éléments, de déterminer la composition de l'atmosphère de Mars et d'étudier les gaz nobles et les isotopes des éléments légers.*[1]

L'analyse qualitative révèle l'*identité* des éléments et des composés présents dans un échantillon.

L'analyse quantitative indique la *quantité* de chaque substance présente dans un échantillon.

Les **analytes** (ou les **inconnus**) sont les constituants d'un échantillon que l'on doit doser.

*Ces exemples montrent que, dans une analyse, on recherche à la fois des informations qualitatives et quantitatives. L'**analyse qualitative** établit la nature chimique des substances présentes dans l'échantillon. L'**analyse quantitative** permet de chiffrer l'importance relative de ces substances qu'on appellera **analytes**. Les données des divers spectromètres sur les robots contiennent ces deux types d'informations. Comme beaucoup de méthodes analytiques, la chromatographie gazeuse et la spectrométrie de masse comportent une étape de séparation qui constitue une partie indispensable du processus analytique. Pour quelques méthodes d'analyse, comme les mesures* APXS *et* LIBS, *il n'est pas nécessaire de séparer chimiquement les divers éléments contenus dans les roches puisque ces méthodes donnent des informations extrêmement sélectives. Dans cet ouvrage, nous étudierons des méthodes quantitatives d'analyse, des méthodes de séparation et les principes qui régissent ces méthodes. Une analyse qualitative fait souvent partie intégrante de l'étape de séparation, et la détermination de l'identité des analytes est un ajout essentiel à l'analyse quantitative.*

1A LE RÔLE DE LA CHIMIE ANALYTIQUE

La chimie analytique a de nombreuses applications dans l'industrie, la médecine et toutes les sciences, comme l'illustrent ces quelques exemples. Chaque jour, la mesure des concentrations en oxygène et en dioxyde de carbone dans des millions d'échantillons sanguins permet de diagnostiquer des maladies et de les traiter. Les quantités d'hydrocarbures, d'oxydes d'azote et de monoxyde de carbone présentes dans les gaz d'échappement des automobiles sont mesurées afin de déterminer l'efficacité des systèmes de contrôle d'émissions. Des mesures quantitatives des ions calcium dans le sérum sanguin aident à diagnostiquer une maladie de la parathyroïde chez l'homme. Le dosage de l'azote dans les aliments permet de connaître leur teneur en protéines, et donc leur valeur nutritive. L'analyse de l'acier au cours de sa production permet d'ajuster les concentrations d'additifs tels que le carbone, le nickel et le chrome nécessaires pour obtenir la solidité, la dureté, la ductilité et la résistance à la corrosion souhaitées. La teneur en mercaptan du gaz de ville est contrôlée en continu afin que le gaz ait une odeur suffisamment désagréable pour avertir de l'existence de fuites dangereuses. Les agriculteurs ajustent les programmes d'irrigation et d'amendement des sols pour répondre à l'évolution des besoins des plantes au cours de leur croissance, en estimant ces besoins par des analyses quantitatives des végétaux et du sol.

Les mesures d'analyse quantitative jouent aussi un rôle vital dans de nombreux domaines de recherche en chimie, en biochimie, en biologie, en géologie, en physique et dans les autres sciences. Ainsi, le dosage des ions potassium, calcium et sodium dans les liquides cellulaires d'animaux permet aux physiologistes d'étudier le rôle de ces ions dans la transmission de l'influx nerveux ainsi que dans le mécanisme de contraction

[1] Pour des détails sur la mission *Mars Science Laboratory* et le robot *Curiosity*, voir http://www.nasa.gov.

et de relaxation des muscles. Les chimistes élucident les mécanismes de réactions chimiques grâce à l'étude de leur vitesse réactionnelle. On peut calculer les vitesses de disparition des réactifs et de formation des produits dans une réaction chimique à partir de mesures quantitatives effectuées à des intervalles de temps précis. Les spécialistes de la science des matériaux se basent essentiellement sur les analyses quantitatives des cristaux de germanium et de silicium dans l'étude des propriétés des semi-conducteurs dont la concentration en impuretés est de l'ordre de 10^{-6} à 10^{-9}%. Les archéologues identifient l'origine de verres volcaniques (obsidiennes) en mesurant les concentrations d'éléments mineurs dans des échantillons provenant de différents sites, ce qui permet de reconstituer les routes commerciales préhistoriques des outils et des armes fabriqués à partir d'obsidienne.

De nombreux chimistes et biochimistes consacrent beaucoup de temps au laboratoire à recueillir des informations quantitatives sur les systèmes qu'ils étudient. Le rôle central de la chimie analytique dans cette tâche et dans beaucoup d'autres est illustré par la **figure 1-1**. Toutes les branches de la chimie font appel aux idées et aux techniques de la chimie analytique. La chimie analytique exerce une fonction similaire à beaucoup

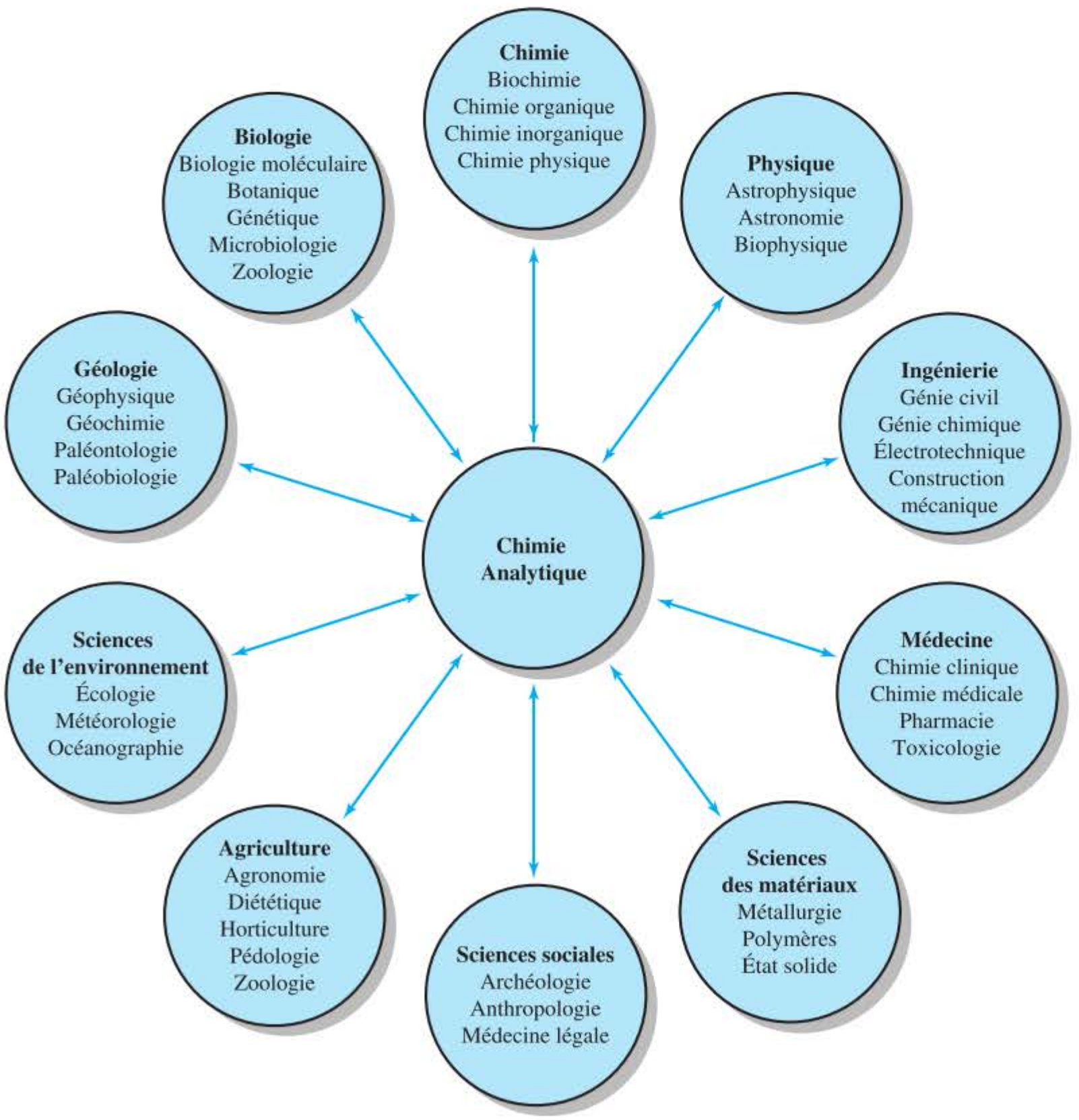


Figure 1-1 Relation entre la chimie analytique, d'autres branches de la chimie et les autres sciences. La position centrale de la chimie analytique dans le diagramme souligne son importance et l'étendue de ses interactions avec beaucoup d'autres disciplines.

d'autres domaines scientifiques repris dans le diagramme. La chimie est souvent appelée *la science centrale* ; sa position en haut de la figure et la position centrale de la chimie analytique font ressortir cette importance. La nature interdisciplinaire de la chimie analytique en fait un outil vital dans les laboratoires médicaux, industriels, gouvernementaux et académiques du monde entier.

1B LES MÉTHODES D'ANALYSE QUANTITATIVE

En général, on calcule les résultats d'une analyse quantitative à partir de deux mesures. L'une est la masse ou le volume de l'échantillon à analyser. La seconde est la mesure d'une grandeur proportionnelle à la quantité d'analyte présente dans l'échantillon, comme la masse, le volume, l'intensité de la lumière ou la charge électrique. Cette seconde mesure clôture habituellement l'analyse, et les méthodes analytiques sont classées selon la nature de cette mesure finale. Dans les **méthodes gravimétriques**, on détermine la masse de l'analyte ou d'un composé qui lui est apparenté chimiquement. Dans les **méthodes volumétriques**, on mesure le volume d'une solution qui contient assez de réactif pour réagir complètement avec l'analyte. Dans les **méthodes électroanalytiques**, on mesure des propriétés électriques telles que le potentiel, le courant, la résistance et la quantité d'électricité. Dans les **méthodes spectroscopiques**, on étudie l'interaction entre un rayonnement électromagnétique et des atomes ou des molécules d'analyte, ou l'émission d'un rayonnement par des analytes. Enfin, diverses méthodes incluent la mesure de grandeurs telles que le rapport masse/charge d'ions par spectrométrie de masse, la vitesse de désintégration radioactive, la chaleur de réaction, la vitesse de réaction, la conductivité thermique, l'activité optique et l'indice de réfraction.

1C LES ÉTAPES D'UNE ANALYSE QUANTITATIVE

En général, une analyse quantitative comprend la séquence des opérations indiquées dans l'organigramme de la **figure 1-2**. Dans certains cas, on peut omettre une ou plusieurs de ces étapes. Par exemple, si un échantillon est déjà à l'état liquide, on ne passera pas par l'étape de dissolution. Les chapitres 1 à 34 sont consacrés aux trois dernières étapes de la figure 1-2. Dans l'étape de mesure, on détermine une des propriétés physiques mentionnées dans le paragraphe 1B. Dans l'étape de calcul, on trouve la quantité relative de l'analyte présent dans les échantillons. Lors de l'étape finale, on évalue la qualité des résultats et on estime leur fiabilité.

Dans les paragraphes suivants, vous trouverez une brève description de chacune des neuf étapes représentées sur la figure 1-2. On présente ensuite un exemple qui illustre ces étapes en résolvant un important problème analytique pratique. Les détails de ce cas préfigurent nombre de méthodes et d'idées que vous expérimenterez dans votre étude de la chimie analytique.

1C-1 Choix d'une méthode

Comme on le voit sur la figure 1-2, la première étape essentielle de toute analyse quantitative est la sélection d'une méthode. Ce choix, parfois difficile, nécessite expérience et intuition. Une des premières questions à considérer comme critère de sélection est le niveau d'exactitude souhaité. Malheureusement, une haute fiabilité requiert presque toujours un grand investissement en temps. La méthode retenue représente habituellement un compromis entre l'exactitude souhaitée et le temps et le budget disponibles pour l'analyse.

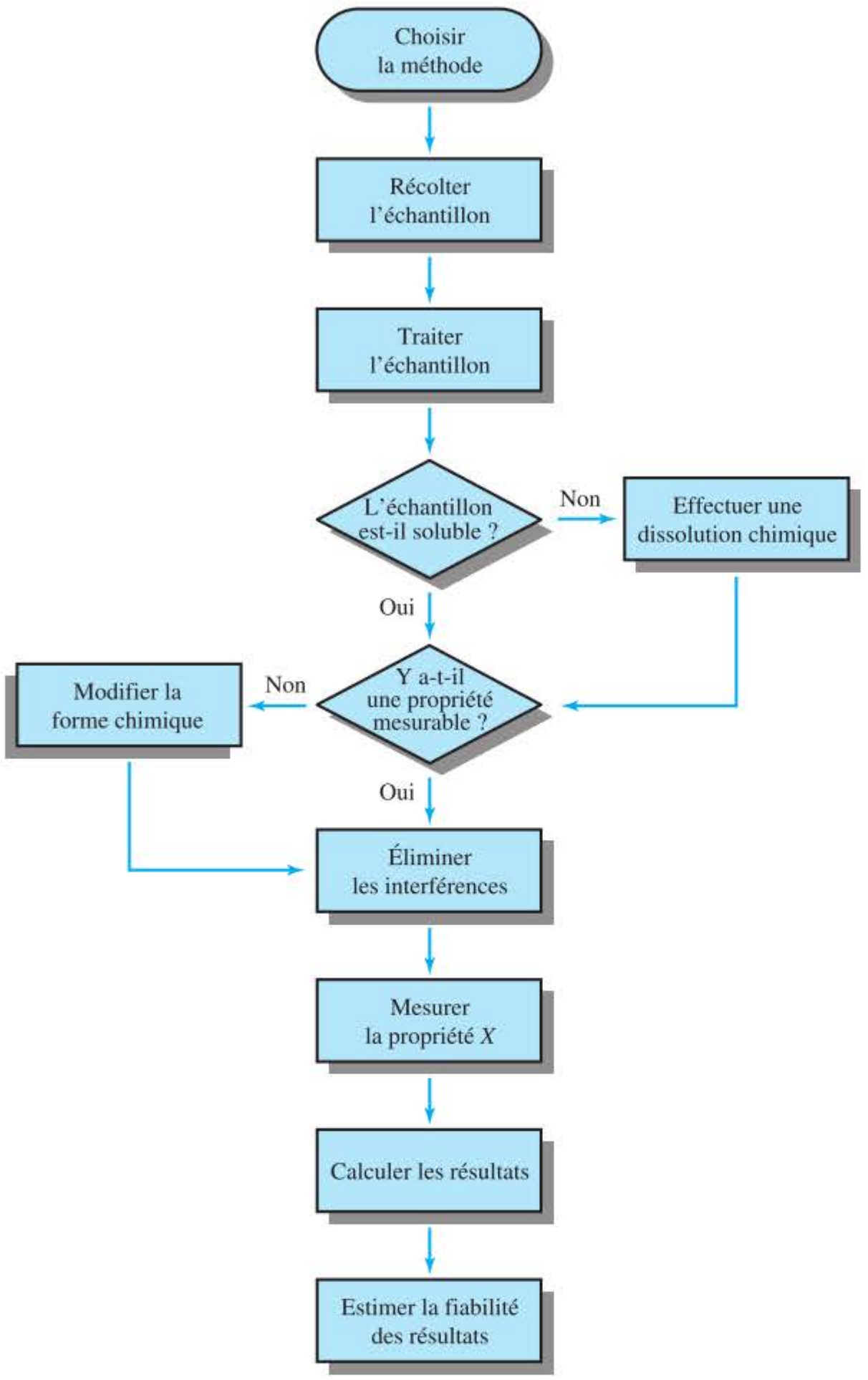


Figure 1-2 Organigramme montrant les étapes d'une analyse quantitative. Il y a plusieurs chemins possibles à travers ces étapes. Dans l'exemple le plus simple représenté par le trajet central, on choisit une méthode, on obtient et on traite l'échantillon, on le dissout dans un solvant adéquat, on mesure une propriété de l'analyte, on calcule les résultats et on estime leur fiabilité. Selon la complexité de l'échantillon et de la méthode choisie, il peut être nécessaire de choisir plusieurs autres trajets.

Un deuxième critère lié à des facteurs économiques est le nombre d'échantillons à analyser. Si ce nombre est élevé, on peut consacrer du temps à des opérations préliminaires de mise au point et d'étalonnage d'instruments et d'équipement ainsi qu'à la préparation de solutions étalons. Pour un seul échantillon, voire quelques-uns, il est préférable de choisir une méthode qui évite ou minimise ces opérations préliminaires.

Enfin, la complexité de l'échantillon ainsi que le nombre de ses constituants influencent toujours quelque peu le choix de la méthode.

1C-2 Échantillonnage

Comme le montre la figure 1-2, la deuxième étape d'une analyse quantitative est l'obtention de l'échantillon. Pour donner des résultats significatifs, une analyse doit s'effectuer sur un échantillon qui a la même composition que l'ensemble du matériau dont il a été prélevé. Lorsque le matériau est volumineux et **hétérogène**, l'obtention

Un matériau est **hétérogène** si l'on peut distinguer les différentes parties qui le constituent soit visuellement, soit à l'aide d'un microscope. Le charbon, les tissus animaux et les sols sont des matériaux hétérogènes.

ScienceCartoonsPlus.com

AUJOURD'HUI, TOUT LE MONDE SE DEMANDE : « QU'Y A-T-IL DANS LA NOURRITURE ? », « QU'Y A-T-IL DANS L'EAU ? », « QU'Y A-T-IL DANS L'AIR ? » C'EST VRAIMENT L'ÂGE D'OR DE LA CHIMIE ANALYTIQUE.

d'un échantillon représentatif est très difficile. Considérons par exemple un wagon contenant 25 tonnes de minerai d'argent. L'acheteur et le vendeur doivent convenir d'un prix basé essentiellement sur la teneur en argent du chargement. Le minerai lui-même est totalement hétérogène, car il est constitué de nombreux blocs dont la taille et la teneur en argent sont variables. Le **dosage** de cette cargaison sera effectué sur un échantillon qui pèse environ un gramme. Pour que l'analyse soit significative, il faut que la composition de ce petit échantillon soit représentative de celle des 25 tonnes (ou environ 22 700 000 g) de minerai du chargement. Isoler 1 g de matériau qui reflète exactement la composition moyenne de quelque 23 000 000 g de matériau brut est une entreprise difficile qui nécessite une manipulation soigneuse et systématique de tout le chargement. L'**échantillonnage** consiste à obtenir une petite masse de matériau dont la composition représente exactement celle de l'ensemble du matériau dont elle a été prélevée. L'échantillonnage est décrit de manière détaillée dans le chapitre 8.

Un **dosage** est un processus de détermination de la teneur (du titre) en une substance donnée dans le matériau qui porte son nom. Par exemple, un alliage de zinc est caractérisé par sa teneur (son titre) en zinc, qui a une valeur numérique particulière.

Nous *analysons* des échantillons et nous *dosons* des substances. Par exemple, on analyse un échantillon de sang pour doser les concentrations de diverses substances telles que les gaz du sang et le glucose. C'est pourquoi on parle de dosage des gaz du sang ou du glucose, mais *pas* d'analyse des gaz du sang ou du glucose.

Un deuxième type de problèmes d'échantillonnage se présente lors de la collecte de spécimens d'origine biologique. L'échantillonnage de sang humain pour le dosage des gaz du sang illustre la difficulté de prélever un échantillon représentatif d'un système biologique complexe. Les concentrations en oxygène et en dioxyde de carbone dans le sang dépendent de divers facteurs physiologiques et environnementaux. Par exemple, l'utilisation incorrecte d'un garrot ou la flexion de la main par le patient peuvent faire varier la concentration en oxygène dans le sang. Comme les médecins prennent des décisions vitales basées sur des résultats d'analyses des gaz du sang, on a développé des procédures rigoureuses de prélèvement des échantillons et de leur transport vers les laboratoires cliniques. Ces procédures garantissent que l'échantillon est représentatif du patient au moment où il est prélevé et que son intégrité est préservée jusqu'à son analyse.

Beaucoup de problèmes d'échantillonnage sont plus faciles à résoudre que ces deux derniers cas. Cependant, quelle que soit la complexité du problème, le chimiste doit s'assurer que l'échantillon de laboratoire soit représentatif de l'ensemble avant de procéder à une analyse. L'échantillonnage est souvent l'étape la plus difficile d'une analyse et constitue la source de la plus grande erreur. La fiabilité des résultats finaux d'une analyse ne sera jamais meilleure que la fiabilité de l'étape d'échantillonnage.

1C-3 Traitement de l'échantillon

Comme le montre la figure 1-2, la troisième étape d'une analyse est le traitement de l'échantillon. Dans certains cas, aucun traitement n'est requis avant l'étape de mesure. Par exemple, si l'on récolte un échantillon d'eau dans un fleuve, un lac ou un océan, on peut mesurer directement son pH. La plupart du temps, les traitements de l'échantillon sont divers et variés, la première étape étant souvent la préparation d'un échantillon de laboratoire.

Préparation des échantillons de laboratoire

Si l'échantillon est solide, il est broyé afin de réduire la taille des particules, malaxé pour assurer son homogénéité et stocké pendant une durée variable avant que l'analyse ne commence. Selon le degré d'humidité de l'environnement, de l'eau peut s'absorber ou se désorber au cours de chacune de ces opérations. Comme un gain ou une perte d'eau modifie la composition chimique des solides, il est conseillé de sécher les échantillons juste avant de commencer une analyse. On peut aussi déterminer le degré d'humidité de l'échantillon au moment de l'analyse par une procédure analytique distincte.

Les échantillons liquides présentent un ensemble de problèmes légèrement différents, quoique liés. Si ces échantillons sont conservés dans des récipients ouverts, le solvant peut s'évaporer et modifier la concentration de l'analyte. Si l'analyte est un gaz dissous dans un liquide, comme dans l'exemple des gaz du sang, le récipient qui le contient doit être conservé dans un second récipient scellé, éventuellement pendant toute la procédure analytique, afin d'empêcher toute contamination par les gaz atmosphériques. Pour préserver l'intégrité de l'échantillon, on peut avoir recours à des moyens exceptionnels comme la manipulation de l'échantillon et la mesure sous atmosphère inerte.

Définition des prises

La plupart des analyses chimiques sont effectuées sur des prélèvements distincts appelés **prises** dont la masse ou le volume ont été soigneusement mesurés à l'aide d'une balance analytique ou d'un dispositif volumétrique précis. La répétition des mesures améliore la qualité des résultats et permet une estimation de leur fiabilité. En général, on fait la moyenne des mesures quantitatives effectuées sur les prises, et divers tests statistiques effectués sur les résultats permettent d'estimer leur fiabilité.

Les **prises** sont des portions de matériau qui ont approximativement la même taille et qui subissent simultanément le même traitement analytique.

Préparation des solutions : transformations physiques et chimiques

La plupart des analyses s'effectuent sur des solutions de l'échantillon dans un solvant adéquat. Idéalement, le solvant doit dissoudre rapidement la totalité de l'échantillon, et pas seulement l'analyte. La dissolution doit s'effectuer dans des conditions qui permettent d'éviter toute perte d'analyte. Dans l'organigramme de la figure 1-2, on demande si l'échantillon est soluble dans le solvant choisi. Malheureusement, beaucoup de matériaux à analyser sont insolubles dans les solvants usuels. C'est le cas, par exemple, de minéraux silicatés, de polymères à masse molaire élevée ou de certains tissus animaux. Dans ces cas, il faut suivre l'organigramme vers le cadre de droite et mettre en œuvre une chimie plutôt agressive. La mise en solution de l'analyte dans ces types de matériaux est souvent la tâche la plus longue et difficile du processus analytique. Cela peut impliquer le chauffage de l'échantillon dans des solutions aqueuses d'acides forts, de bases fortes, d'oxydants, de réducteurs ou d'une combinaison de ces réactifs. Il peut être nécessaire de faire brûler l'échantillon dans l'air ou dans l'oxygène, ou de le faire fondre à haute température en présence de divers fondants. Lorsque l'analyte est dissous, il faut rechercher si l'échantillon possède une propriété mesurable qui soit proportionnelle à la concentration en analyte. Si ce n'est pas le cas, d'autres étapes chimiques peuvent être nécessaires pour convertir l'analyte en une forme qui convienne à l'étape de mesure, comme on le voit sur la figure 1-2. Par exemple, pour doser le manganèse dans l'acier, il faut oxyder le manganèse

en MnO_4^- avant de mesurer l'absorbance de la solution colorée (voir chapitre 26). À ce stade de l'analyse, il peut être possible de procéder directement à l'étape de mesure, mais le plus souvent, il faut éliminer les interférences dans l'échantillon avant d'effectuer la mesure, comme l'illustre l'organigramme.

1C-4 Élimination des interférences

Une **interférence**, ou un **interférant**, est une espèce qui cause une erreur dans une analyse en augmentant ou en diminuant la grandeur mesurée.

Lorsque l'échantillon est en solution et que l'analyte se trouve sous une forme qui permet d'effectuer une mesure, l'étape suivante consiste à éliminer de l'échantillon les substances qui pourraient interférer avec la mesure (voir figure 1-2). Les propriétés chimiques ou physiques importantes dans une analyse sont rarement spécifiques à une seule substance. Usuellement, les réactions utilisées et les propriétés mesurées sont caractéristiques d'un groupe d'éléments ou de composés. Les espèces autres que l'analyte qui affectent la mesure finale sont appelées des **interférences** ou des **interférants**. Il faut élaborer une procédure pour isoler l'analyte des interférences avant d'effectuer la mesure finale. On ne peut donner aucune règle générale pour éliminer les interférences. La résolution de ce problème peut constituer l'aspect le plus difficile d'une analyse. Les chapitres 31 à 34 décrivent en détail des méthodes de séparation.

1C-5 Étalonnage et mesure de la concentration

La **matrice**, ou **matrice de l'échantillon**, est l'ensemble des constituants composant l'échantillon qui contient l'analyte. Les techniques ou les réactions qui ne sont valables que pour un seul analyte sont dites **spécifiques**. Les techniques ou les réactions qui ne s'appliquent qu'à quelques analytes sont **sélectives**.

Tous les résultats analytiques dépendent de la mesure finale X d'une propriété physique ou chimique de l'analyte, comme le montre la figure 1-2. Cette propriété doit varier d'une manière connue et reproductible avec la concentration c_A de l'analyte. Idéalement, la grandeur mesurée est directement proportionnelle à la concentration, donc,

$$c_A = kX$$

où k est un facteur constant. À quelques exceptions près, les méthodes analytiques nécessitent la détermination empirique de k à l'aide d'étalons chimiques pour lesquels c_A est connu.[2] La détermination de k est donc une étape importante dans la plupart des analyses ; on l'appelle un **étalonnage**. Les étalonnages sont étudiés en détail dans le chapitre 8.

1C-6 Calcul des résultats

Un **étalonnage** consiste à déterminer la proportionnalité entre la concentration de l'analyte et une grandeur mesurée.

Habituellement, le calcul des concentrations en analyte à partir des données expérimentales est relativement aisé, surtout grâce aux ordinateurs. Cette étape est décrite dans l'avant-dernier cadre de l'organigramme de la figure 1-2. Ces calculs sont basés sur les données expérimentales brutes rassemblées dans l'étape de mesure, sur les caractéristiques des instruments de mesure et sur la stœchiométrie de la réaction analytique. Des exemples de ces calculs sont donnés tout au long de cet ouvrage.

1C-7 Évaluation des résultats à partir de l'estimation de leur fiabilité

Un résultat analytique n'a aucune valeur s'il n'est pas accompagné d'une estimation de sa fiabilité.

Comme le montre l'étape finale de la figure 1-2, les résultats d'une analyse sont incomplets sans une estimation de leur fiabilité. L'expérimentateur doit estimer la valeur des incertitudes associées aux résultats calculés pour que les données expérimentales aient quelque valeur. Les chapitres 5, 6 et 7 présentent des méthodes détaillées pour mener à bien cette importante étape finale du processus analytique.

[2] Deux exceptions sont les méthodes gravimétriques, étudiées dans le chapitre 12, et coulométriques, présentées dans le chapitre 22. Dans ces deux méthodes, k peut être calculé à l'aide de constantes physiques connues.

1D LES SYSTÈMES DE CONTRÔLE AVEC RÉTROACTION : UN RÔLE CRUCIAL EN ANALYSE CHIMIQUE

La chimie analytique ne constitue généralement pas une fin en soi, mais fait partie d'un contexte plus large dans lequel les résultats des analyses peuvent s'utiliser pour contribuer à préserver ou améliorer la santé des patients, pour contrôler la quantité de mercure dans le poisson, pour vérifier la qualité d'un produit, pour déterminer l'avancement d'une synthèse ou pour découvrir si la vie existe sur Mars. L'analyse chimique est l'élément de mesure dans tous ces exemples et dans bien d'autres cas. Voyons quel est le rôle de l'analyse quantitative dans le dosage et la régulation du glucose dans le sang. L'organigramme de la **figure 1-3** illustre ce processus. Les patients atteints de diabète mellitus (sucré) insulino-dépendant développent une hyperglycémie qui se manifeste par un taux de glucose dans le sang supérieur à la valeur normale comprise entre 65 et 100 mg/dL. Au début de l'exemple, on note que l'état désiré est un niveau de glucose sanguin inférieur à 100 mg/dL. De nombreux patients doivent contrôler leur taux de glucose en soumettant régulièrement des échantillons de sang à un laboratoire d'analyse clinique ou en le mesurant eux-mêmes à l'aide d'un moniteur électronique portatif.

La première étape du processus de contrôle consiste à déterminer l'état réel en prélevant un échantillon de sang du patient et en mesurant le taux de glucose sanguin. Les résultats sont affichés et l'état réel est comparé à l'état désiré, comme le montre la figure 1-3. Si le taux de glucose sanguin est supérieur à 100 mg/dL, le taux d'insuline du patient, qui est une grandeur contrôlable, est augmenté par injection ou par voie orale. Après un délai permettant à l'insuline d'agir, le taux de glucose est à nouveau mesuré pour déterminer si l'état souhaité a été atteint. Si la valeur obtenue est inférieure au seuil, c'est que le taux d'insuline dans le sang est suffisant. Après un délai approprié, le taux de glucose sanguin est mesuré à nouveau et le cycle est répété. De cette manière, le taux d'insuline dans le sang du patient, et donc son taux de glucose, est maintenu à un niveau égal ou inférieur au seuil critique, ce qui maintient le métabolisme du patient sous contrôle.

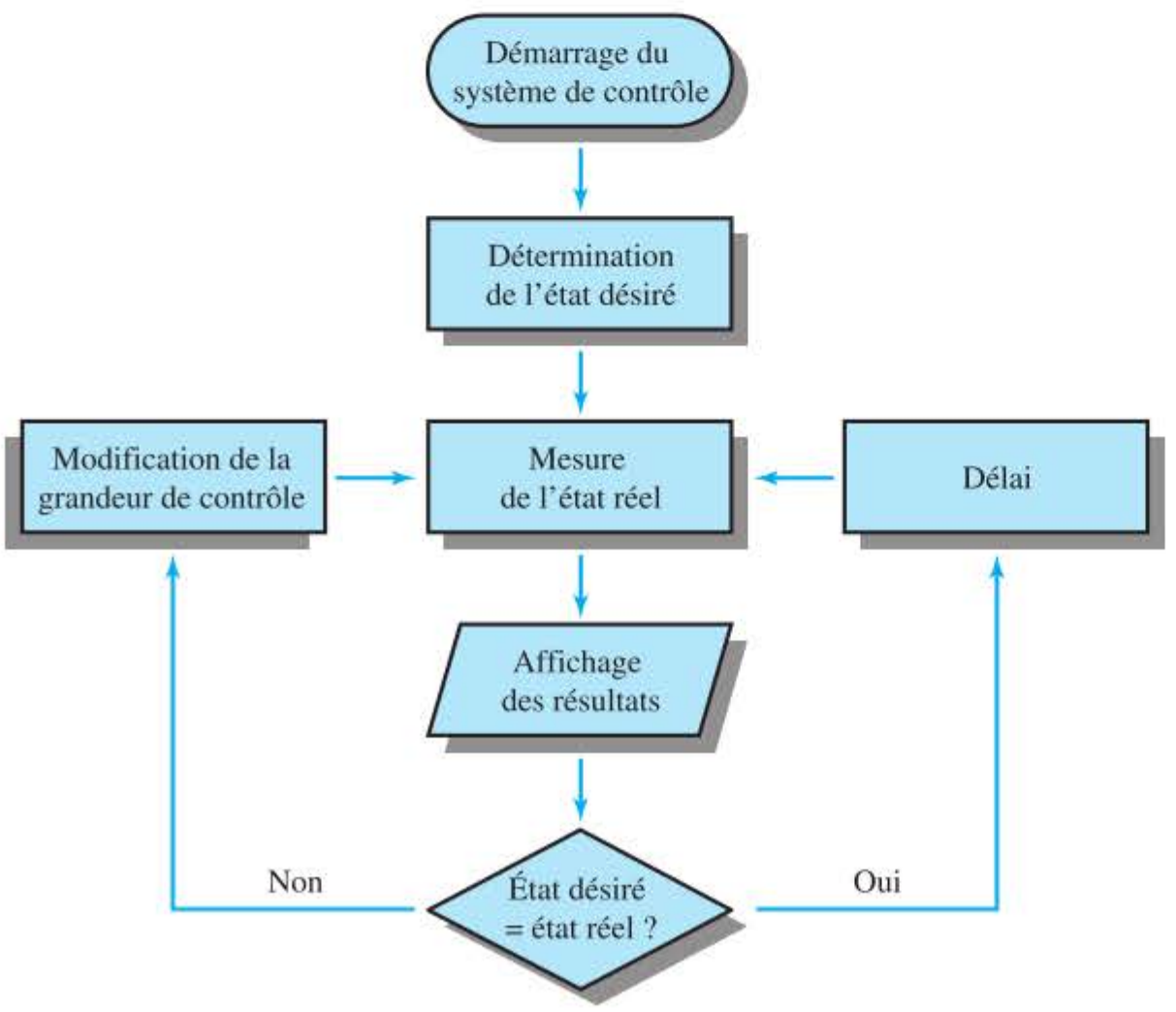


Figure 1-3 Organigramme d'un système de rétroaction. L'état désiré étant déterminé, l'état réel du système est mesuré et les deux états sont comparés. La différence entre les deux états est utilisée pour modifier une grandeur de contrôle qui conduit à une modification de l'état du système. Des mesures quantitatives sont à nouveau effectuées sur le système, et la comparaison est répétée. Si nécessaire, la nouvelle différence entre l'état désiré et l'état réel est encore utilisée pour modifier l'état du système. Le procédé permet un contrôle continu et une rétroaction qui maintient constante une grandeur contrôlable, et donc l'état réel, au niveau approprié. À titre d'exemple, le texte décrit la régulation du taux de glucose dans le sang.

Le processus de mesure et de contrôle en continu est souvent appelé **système de rétroaction**[*] et le cycle de mesure, comparaison et contrôle est appelé **boucle de rétroaction**.[**] Ces idées trouvent de nombreuses applications dans les systèmes biologiques et biomédicaux, les systèmes mécaniques et l'électronique. La chimie analytique joue un rôle central dans une vaste gamme de systèmes qui vont de la mesure et du contrôle de la concentration en manganèse dans l'acier au maintien du niveau adéquat de chlore dans une piscine.

ENCADRÉ 1-1

La mort des cerfs : une enquête illustrant l'utilisation de la chimie analytique pour résoudre un problème de toxicologie

La chimie analytique est un puissant outil dans les enquêtes environnementales. Dans cet encadré, on décrit une étude où une analyse quantitative a été utilisée pour déterminer la cause de la mort de plusieurs wapitis dans une réserve naturelle d'un parc national du Kentucky. On commence par la description du problème et on montre ensuite comment on a utilisé les étapes décrites sur la figure 1-2 pour résoudre le problème analytique. Cette enquête montre aussi comment la chimie analytique s'utilise dans un large contexte comme partie intégrante d'un système de contrôle rétroactif, comme le décrit la figure 1-3.

Le problème

Tout a commencé lorsqu'un garde forestier a trouvé un wapiti mort près d'un étang du *Lakes National Recreation Area* dans l'ouest du Kentucky. Le garde demanda l'aide d'un chimiste du laboratoire vétérinaire de l'État afin de déterminer la cause de la mort du cerf pour éviter que d'autres animaux ne subissent le même sort.

Le garde et le chimiste examinèrent le site où l'on avait trouvé la carcasse. À cause de son état de décomposition avancé, aucun échantillon de tissu organique intact ne put être prélevé. Quelques jours après la première découverte, le garde trouva deux autres cerfs morts presque au même endroit. Il rappela le chimiste sur le site et ils chargèrent les cerfs sur un camion pour les emmener au laboratoire de diagnostic vétérinaire. Ensuite, ils examinèrent soigneusement les environs dans l'espoir de trouver des indices pour établir les causes des décès.

La recherche couvrit environ un hectare autour de l'étang. Les enquêteurs remarquèrent que l'herbe entourant les poteaux électriques proches était flétrie et décolorée. Ils supposèrent qu'on avait traité l'herbe avec un herbicide. Un ingrédient courant dans les herbicides est l'arsenic sous une de ses nombreuses formes telles que le trioxyde d'arsenic, l'arsénite de sodium, le méthanearséniate monosodique et le méthanearséniate disodique. Ce dernier composé est le sel disodique de l'acide méthanearsénique, $CH_3AsO(OH)_2$, très soluble dans l'eau et donc utilisé comme ingrédient actif dans de nombreux herbicides.

Les wapitis prolifèrent dans de nombreuses régions du pays.

L'activité herbicide du méthanearséniate disodique est due à sa réactivité avec les groupements sulfuryles (S–H) d'un amino-acide, la cystéine. Lorsque la cystéine présente dans les enzymes de la plante réagit avec les composés arsenicaux, la fonction enzymatique est inhibée et la plante peut mourir. Malheureusement, des effets chimiques semblables se produisent aussi chez les animaux. C'est pourquoi les enquêteurs ont récolté des échantillons d'herbe flétrie pour les comparer à des échantillons provenant des organes des cerfs. Ils ont décidé d'analyser ces prélèvements pour confirmer la présence d'arsenic et, dans l'affirmative, d'en déterminer les concentrations.

Choix d'une méthode

Dans les méthodes publiées par l'*AOAC* (*Association of Official Analytical Chemists*),[3] on trouve une procédure de dosage de l'arsenic dans des échantillons biologiques. Dans cette méthode, on distille l'arsenic sous forme d'arsine, AsH_3, que l'on dose ensuite par des mesures colorimétriques.

[3] *Official Methods of Analysis,* 18e éd., Method 973.78, Washington, DC : Association of Official Analytical Chemists, 2005.

[*] N.d.tr. : on utilise souvent le terme anglais *feedback*.
[**] N.d.tr. : on utilise souvent l'expression anglaise *feedback loop*.

Obtention d'échantillons représentatifs

Ramenés au laboratoire, les cerfs ont été disséqués et leurs reins prélevés pour analyse. On a choisi les reins parce que le pathogène suspecté (l'arsenic) est rapidement éliminé par l'animal via la voie urinaire.

Préparation d'un échantillon de laboratoire

Chaque rein a été découpé et malaxé dans un broyeur à grande vitesse. Cette étape a permis de réduire la taille des morceaux de tissu et d'homogénéiser l'échantillon de laboratoire.

Définition des prises

Trois échantillons de 10 g de tissu homogénéisé provenant de chaque cerf ont été placés dans des creusets en porcelaine et ont été utilisés comme prises pour l'analyse.

Dissolution des échantillons

Pour obtenir une solution aqueuse pour l'analyse, il a fallu procéder à une **minéralisation par voie sèche** pour transformer la matrice organique en dioxyde de carbone et en eau. Ce processus consiste à chauffer prudemment chaque creuset et son échantillon sur une flamme nue jusqu'à ce que l'échantillon cesse de fumer. Le creuset a ensuite été placé dans un four et chauffé à 555°C pendant deux heures. La calcination permet de libérer l'analyte du matériau organique et de le transformer en pentoxyde d'arsenic. Le solide sec contenu dans chacun des creusets a ensuite été dissous dans du HCl dilué, ce qui a transformé As_2O_5 en H_3AsO_4 soluble.

Élimination des interférences

On peut séparer l'arsenic d'autres substances qui pourraient interférer dans l'analyse en le transformant en arsine, AsH_3, un gaz incolore, toxique, qui se dégage lorsqu'une solution de H_3AsO_3 est traitée par du zinc. Les solutions obtenues à partir des échantillons des cerfs et de l'herbe ont été mélangées avec des ions Sn^{2+}, et on a ajouté une petite quantité d'ions iodure pour catalyser la réduction de H_3AsO_4 en H_3AsO_3 selon la réaction suivante :

$$H_3AsO_4 + SnCl_2 + 2HCl \rightarrow H_3AsO_3 + SnCl_4 + H_2O$$

H_3AsO_3 a ensuite été transformé en AsH_3 par addition de zinc métallique selon la réaction :

$$H_3AsO_3 + 3Zn + 6HCl \rightarrow AsH_3(g) + 3ZnCl_2 + 3H_2O$$

Dans cet ouvrage, on présente des modèles de molécules importantes en chimie analytique. Ce modèle représente l'arsine, AsH_3, un gaz extrêmement toxique, incolore, avec une forte odeur d'ail. Les méthodes analytiques incluant la formation d'arsine doivent s'effectuer avec prudence et sous hotte aspirante.

Cette réaction a été entièrement effectuée dans des flacons munis d'un bouchon et d'un tube de dégagement afin que l'arsine puisse être recueillie dans une solution absorbante comme le montre la **figure 1E-1**. Le dispositif garantit que les interférences restent dans le réacteur et que seule l'arsine est recueillie dans la solution absorbante contenue dans des récipients transparents spéciaux appelés des cuves.

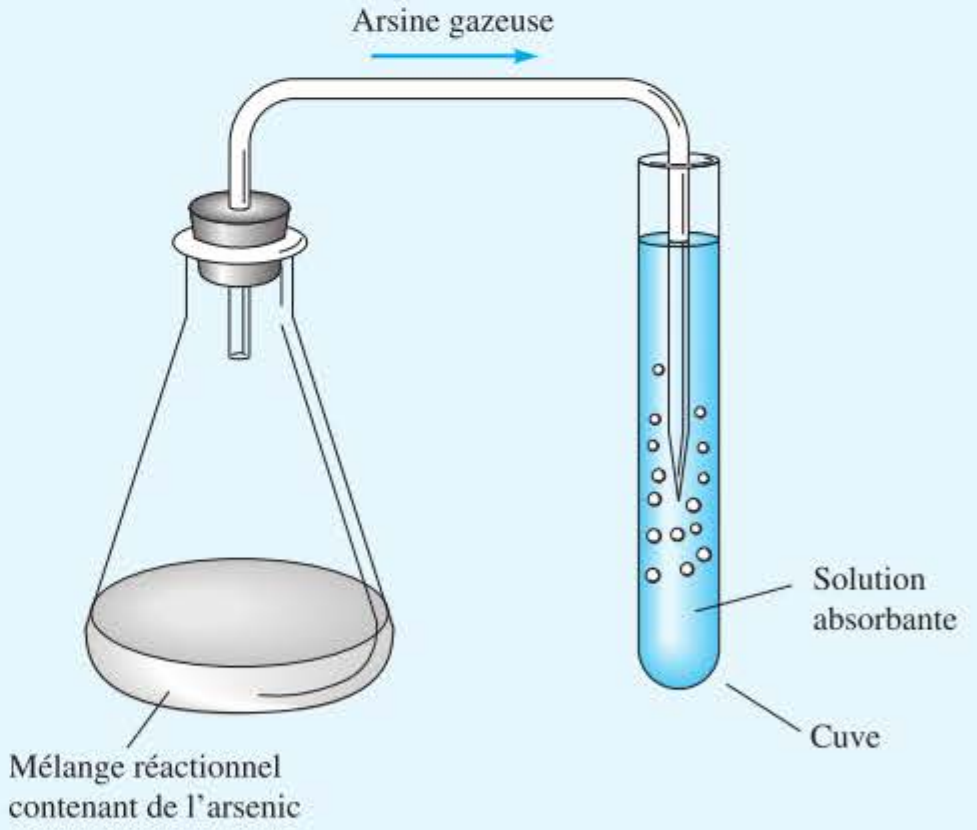
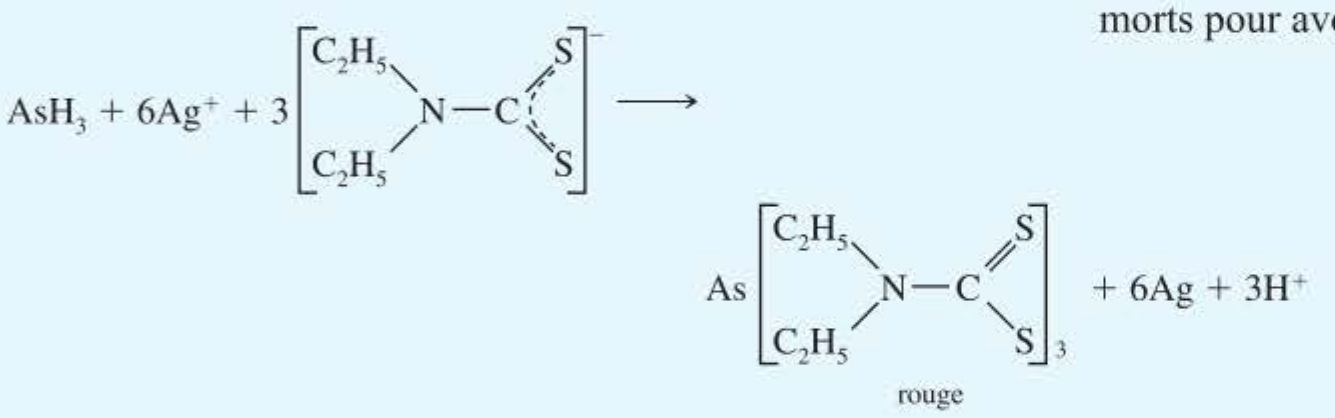


Figure 1E-1 Un générateur à arsine, AsH_3, facile à construire.

Modèle moléculaire du diéthyldithiocarbamate. Ce composé est un réactif analytique utilisé pour doser l'arsenic.

Lorsqu'on fait barboter l'arsine dans la solution qui est dans la cuve, elle réagit avec le diéthyldithiocarbamate d'argent pour former un complexe rouge selon la réaction :



En plus des récipients contenant les échantillons de cerf et d'herbe, on a préparé plusieurs flacons contenant des concentrations connues d'arsenic (solutions étalons) ainsi qu'un flacon contenant un blanc, c'est-à-dire tous les réactifs, mais pas d'arsenic.

Mesure de la quantité d'analyte

On a déterminé la quantité d'arsenic dans chaque échantillon en mesurant l'intensité de la couleur rouge des solutions dans les cuves à l'aide d'un appareil appelé spectrophotomètre. Comme on l'explique dans le chapitre 26, un spectrophotomètre affiche un nombre, appelé **absorbance**, qui est proportionnel à l'intensité de la couleur et à la concentration de la substance responsable de la couleur. Pour utiliser l'absorbance à des fins analytiques, il faut préparer une courbe d'étalonnage en mesurant l'absorbance de plusieurs solutions qui contiennent des concentrations connues d'analyte. La partie supérieure de la **figure 1E-2** montre que l'intensité de la couleur augmente lorsque la teneur en arsenic des étalons passe de 0 à 25 parties par million (ppm).

Calcul de la concentration

On porte en graphique les absorbances des solutions étalons contenant des concentrations connues d'arsenic pour établir une courbe d'étalonnage qui est représentée dans la partie inférieure de la figure 1E-2. Chaque trait vertical entre la partie supérieure et la partie inférieure de la figure 1E-2 relie une solution au point correspondant sur le graphique. L'intensité de la couleur de chaque solution est représentée par son absorbance qui est portée sur l'axe vertical de la courbe d'étalonnage. Notez que l'absorbance passe de 0 à 0,72 lorsque la concentration de l'arsenic passe de 0 à 25 ppm. On utilise ensuite cette courbe pour déterminer la concentration des deux solutions inconnues qui sont à droite : on porte les valeurs de leurs absorbances sur l'axe vertical du graphique et on lit les concentrations correspondantes sur l'axe horizontal. On trouve ainsi que les concentrations en arsenic dans les deux cerfs étaient respectivement de 16 et de 22 ppm.

L'arsenic dans le tissu rénal des animaux étant toxique au-dessus de 10 ppm, il est donc probable que la mort des cerfs est due à l'ingestion d'un composé arsénié. Par ailleurs, les tests ont montré que les échantillons d'herbe contenaient environ 600 ppm d'arsenic. Ce taux d'arsenic très élevé suggère que l'herbe a été aspergée avec un herbicide à base d'arsenic. Les enquêteurs en ont conclu que les cerfs étaient probablement morts pour avoir mangé de l'herbe empoisonnée.

Estimation de la fiabilité des résultats

Les résultats de ces expériences ont été analysés en utilisant les méthodes statistiques décrites dans les chapitres 5 à 8. Pour chacune des solutions étalons d'arsenic et pour les échantillons prélevés sur les cerfs, on a calculé la moyenne des trois mesures d'absorbance. L'absorbance moyenne des prises est une mesure plus fiable de la concentration en arsenic que ne l'est une seule mesure. On a utilisé la méthode des moindres carrés des données étalons (voir paragraphe 8D) pour tracer la meilleure droite qui passe par les points et pour calculer les concentrations des échantillons inconnus avec leurs incertitudes statistiques et leurs limites de confiance.

Conclusion

Dans cette analyse, la formation d'un produit de réaction extrêmement coloré a servi à la fois à confirmer la présence d'arsenic et à donner une estimation fiable de sa concentration dans les cerfs et dans l'herbe. En se basant sur ces résultats, les enquêteurs ont recommandé de cesser d'utiliser des herbicides arsenicaux dans la réserve afin de protéger les cerfs et d'autres animaux qui pourraient s'y nourrir de végétaux.

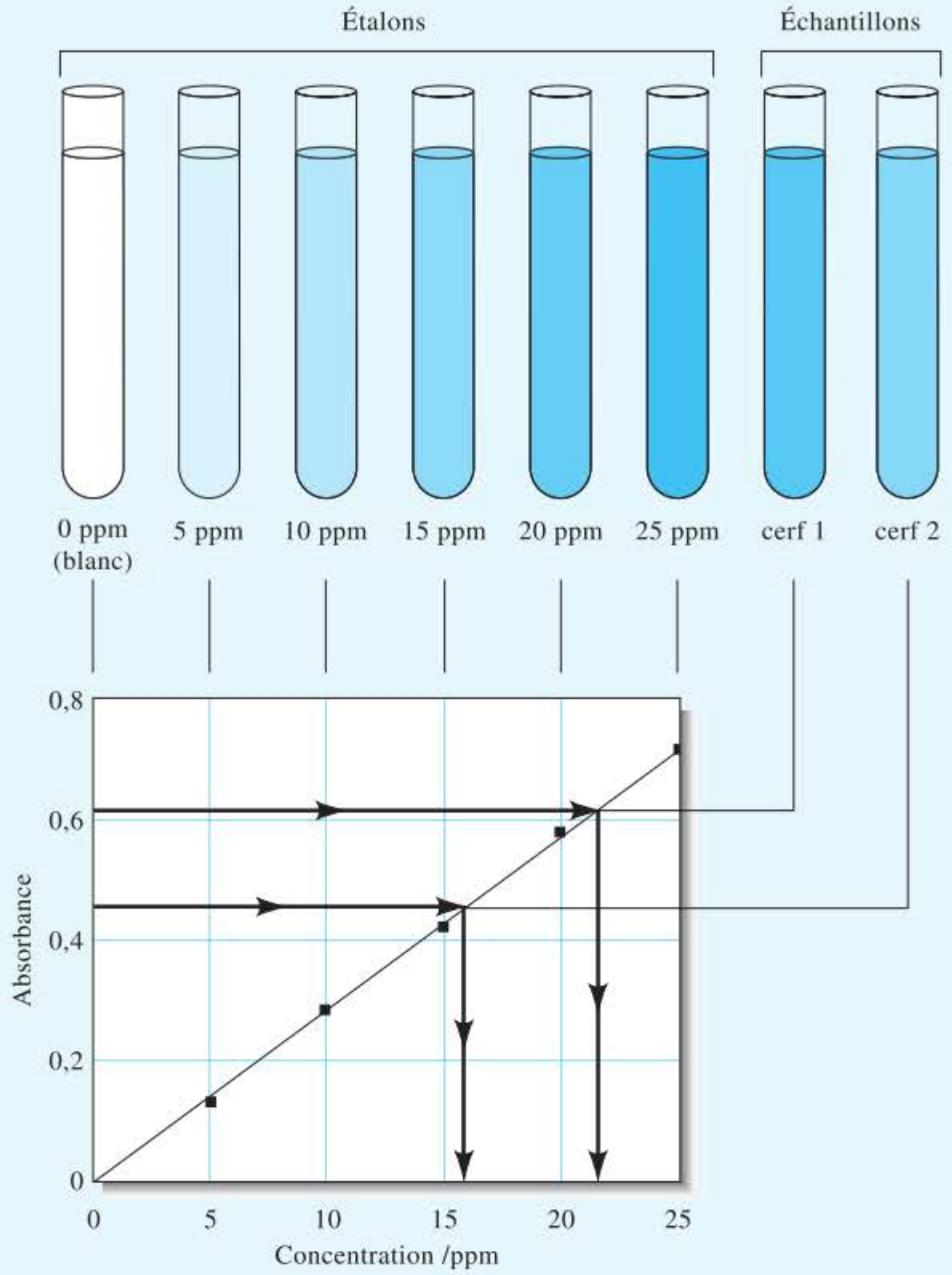


Figure 1E-2 Construction et utilisation d'une courbe d'étalonnage pour le dosage de l'arsenic. Les absorbances des solutions dans les cuves sont mesurées à l'aide d'un spectrophotomètre. Comme on le voit sur le graphique, on porte ensuite les valeurs des absorbances en fonction des concentrations des solutions dans les cuves. Enfin, on peut lire les concentrations des solutions inconnues sur le graphique, comme le montrent les flèches noires.

L'étude présentée dans l'encadré 1-1 montre comment utiliser une analyse chimique pour identifier et doser des produits chimiques dangereux pour l'environnement. Beaucoup de méthodes et d'instruments de chimie analytique s'utilisent couramment pour fournir des informations vitales dans des études écologiques et toxicologiques de ce type. L'organigramme de la figure 1-3 peut s'appliquer à cette enquête. L'état désiré est une concentration en arsenic inférieure au seuil de toxicité. L'analyse chimique est utilisée pour déterminer l'état réel, soit la concentration en arsenic dans l'environnement, et cette valeur est comparée à la concentration souhaitée. La différence est ensuite utilisée pour déterminer les actions appropriées (comme la diminution de l'usage des pesticides arsenicaux) pour s'assurer que les cerfs ne soient plus empoisonnés par des quantités excessives d'arsenic dans l'environnement, qui, dans cet exemple, est le système contrôlé. Beaucoup d'autres exemples sont donnés dans le texte et les encadrés tout au long de cet ouvrage.

PARTIE I

Les outils de la chimie analytique

Chapitre 2
Produits chimiques, équipements de base et opérations unitaires de chimie analytique

Chapitre 3
Utilisation des feuilles de calcul en chimie analytique

Chapitre 4
Calculs utilisés en chimie analytique

Chapitre 5
Les erreurs dans les analyses chimiques

Chapitre 6
Les erreurs aléatoires dans l'analyse chimique

Chapitre 7
Traitement et évaluation des données statistiques

Chapitre 8
L'échantillonnage et l'étalonnage

CHAPITRE 2

Produits chimiques, équipements de base et opérations unitaires de chimie analytique

La chimie analytique se base sur un ensemble d'opérations et d'appareillages qui sont nécessaires au travail de laboratoire et qui constituent les fondements sur lesquels s'appuient sa croissance et son développement. La photographie montre une étudiante effectuant une des opérations du processus de dosage de l'azote dans un échantillon de matière organique par la méthode de Kjeldahl.

Fuse/Geometrized/JupiterImages

Dans ce chapitre, nous présenterons le matériel, les techniques et les produits chimiques utilisés en chimie analytique. Le développement de ces outils a commencé il y a plus de deux siècles et se poursuit de nos jours. La technologie de la chimie analytique s'est améliorée avec l'arrivée de balances analytiques électroniques, de titrateurs automatiques et d'instruments contrôlés par ordinateur. De ce fait, la rapidité, la facilité, l'exactitude et la précision des méthodes analytiques se sont également améliorées. Par exemple, la détermination de la masse d'un échantillon qui nécessitait de 5 à 10 minutes il y a 40 ans, s'effectue maintenant en quelques secondes. Les calculs, qui prenaient de 10 à 20 minutes en utilisant des tables de logarithmes, s'effectuent maintenant quasi instantanément grâce à un tableur sur ordinateur. Notre expérience de ces merveilleuses innovations technologiques suscite souvent, vis-à-vis des techniques parfois fastidieuses de la chimie analytique classique, une impatience qui pousse à développer de meilleures méthodologies. En fait, on a souvent modifié des méthodes de base en améliorant leur rapidité ou leur facilité sans dommage pour l'exactitude ni la précision.

Il nous faut toutefois insister sur le fait que beaucoup d'opérations unitaires utilisées en chimie analytique sont intemporelles. Ces opérations éprouvées et correctes ont évolué progressivement au cours des deux derniers siècles. Parfois, les instructions données dans ce chapitre peuvent paraître quelque peu didactiques. Bien que nous tentions d'expliquer pourquoi les opérations unitaires sont effectuées de la manière que nous décrivons, vous pourriez être tentés de modifier une procédure ou de sauter une étape afin de gagner du temps. Nous devons vous prévenir de ne pas modifier de technique ni de procédure sans en avoir discuté avec votre assistant et en avoir soigneusement étudié les conséquences. De telles modifications peuvent mener à des résultats imprévus, notamment des niveaux d'exactitude et de précision inacceptables. Dans le pire des scénarios, un accident grave pourrait en résulter. De nos jours, le temps nécessaire pour préparer une solution étalon d'hydroxyde de sodium est à peu près le même qu'il y a un siècle.

La maîtrise des outils de chimie analytique vous sera très utile pour les cours de chimie et les disciplines scientifiques apparentées. De plus, vos efforts seront récompensés par la satisfaction d'avoir mené à bien une analyse avec un haut niveau de bonne pratique analytique et avec un degré de précision et d'exactitude en accord avec les limites de la technique.

2A CHOIX ET MANIPULATION DES PRODUITS CHIMIQUES

La pureté des réactifs utilisés détermine l'exactitude que l'on peut attendre de toute analyse. Il est donc essentiel que la qualité d'un réactif réponde à l'usage auquel il est destiné.

2A-1 Classification des produits chimiques

Qualité « pour analyse »[*]

Les produits « pour analyse » sont conformes aux normes minimales établies par le *Reagent Chemical Committee* de l'*American Chemical Society* (ACS)[1] et s'utilisent habituellement dans les travaux analytiques. Certains fournisseurs indiquent les limites maximales d'impuretés permises par les normes ACS, alors que d'autres donnent les teneurs réelles des diverses impuretés présentes.

Qualité étalon primaire

Le *National Institute of Standards and Technology* (NIST) est le nom actuel de l'ancien *National Bureau of Standards* (NBS).

Les qualités requises pour un **étalon primaire**, en plus d'une extrême pureté, sont énoncées dans le paragraphe 13A-2. Les réactifs étalons primaires ont été rigoureusement analysés par le fournisseur et les résultats sont imprimés sur l'étiquette du récipient. Le *National Institute of Standards and Technology* est une des meilleures sources d'étalons primaires. Cette agence fournit également des **étalons de référence**, c'est-à-dire des substances complexes qui ont été analysées de manière exhaustive.[2]

Réactifs chimiques à usage particulier

On peut également se procurer des produits chimiques préparés pour des applications spécifiques, notamment des solvants destinés à la spectrophotométrie et à la chromatographie liquide à haute performance. Des informations appropriées relatives à leur utilisation sont jointes à ces réactifs. Ainsi, les données accompagnant un solvant spectrophotométrique peuvent inclure son absorbance à quelques longueurs d'onde et sa longueur d'onde limite dans l'ultraviolet.

2A-2 Règles de manipulation des réactifs et des solutions

Une analyse chimique de qualité requiert des réactifs et des solutions de pureté connue. Un flacon de réactif pour analyse que l'on vient d'ouvrir peut généralement être utilisé sans réticence. Cette confiance est moins justifiée si le flacon est à moitié

---

[*] N.d.tr. : en anglais : *reagent grade*.

[1] Committee on Analytical Reagents, *Reagent Chemicals,* 10e éd. Washington, DC : American Chemical Society, 2005, disponible en ligne.

[2] Le *Standard Reference Materials Program* (SRMP) du NIST met en vente des milliers de matériaux de référence. Le catalogue du NIST et la liste de prix de ces produits sont accessibles sur un site web relié au site principal du NIST : www.nist.gov. Les étalons de référence peuvent être achetés en ligne.

vide parce que tout dépend de la manière dont il a été utilisé après avoir été ouvert. Pour prévenir toute contamination accidentelle des réactifs et des solutions, observez les règles suivantes :

1. Choisissez la meilleure qualité des produits pour analyse. Lorsque c'est possible, prenez le plus petit flacon contenant la quantité souhaitée.
2. Refermez chaque flacon *immédiatement* après le prélèvement du réactif ; ne vous reposez pas sur quelqu'un d'autre pour le faire.
3. Gardez en main les bouchons des flacons de réactif ; ne déposez jamais un bouchon sur un plan de travail.
4. *Sauf spécification contraire, ne remettez jamais de réactif prélevé en excès dans le flacon d'origine.* Cette perte est largement compensée par le risque de contaminer la totalité du flacon.
5. Sauf indication contraire, n'introduisez jamais de spatule, de cuillère ou de couteau dans un flacon qui contient un produit solide. Il est préférable de secouer vigoureusement le flacon fermé ou de le tapoter sur une table en bois pour fragmenter les incrustations éventuelles, et de déverser ensuite la quantité souhaitée. Si cette méthode est malgré tout inefficace, utilisez une cuillère en porcelaine bien nettoyée.
6. Gardez l'étagère à réactifs et la balance de laboratoire dans un état de propreté parfaite. Nettoyez immédiatement toute salissure.
7. Utilisez des récipients adéquats pour récupérer les excédents de réactifs et de solutions.

2B NETTOYAGE ET MARQUAGE DU MATÉRIEL DE LABORATOIRE

Une analyse chimique étant généralement répétée deux ou trois fois, chaque récipient qui contient un échantillon doit être marqué pour que son contenu puisse être correctement identifié. Les fioles, les béchers et certains creusets ont de petites surfaces dépolies sur lesquelles on peut écrire au crayon.

Pour les surfaces de porcelaine, il existe des encres spéciales qui peuvent être fixées de manière permanente en les portant à haute température. On peut également utiliser une solution saturée de chlorure de fer(III), bien que ce procédé soit moins satisfaisant que le recours aux préparations commerciales.

Chaque bécher, fiole ou creuset destiné à contenir l'échantillon doit être soigneusement nettoyé avant utilisation. Il faut laver l'appareillage avec une solution chaude de détergent puis le rincer, d'abord avec de grandes quantités d'eau du robinet et finalement avec plusieurs petites portions d'eau désionisée.[3] Une verrerie convenablement nettoyée doit pouvoir être uniformément mouillée par un film continu d'eau. *Il est rarement nécessaire de sécher les parois intérieures de la verrerie avant utilisation* ; le séchage est généralement une perte de temps, voire une source potentielle de contamination.

Sauf indication contraire, ne séchez pas les surfaces intérieures de la verrerie ou des récipients en porcelaine.

L'emploi d'un solvant organique, comme le benzène ou l'acétone, permet d'enlever les films de graisse. Les distributeurs de produits chimiques fournissent également des préparations qui éliminent de tels films.

[3] Dans ce chapitre et dans le chapitre 38, les références à l'eau désionisée s'appliquent également à l'eau distillée.

Charles D. Winters

Figure 2-1 Dispositif pour évaporer un liquide.

2C ÉVAPORATION DES LIQUIDES

Il est souvent nécessaire de réduire le volume d'une solution qui contient un soluté non volatil. La **figure 2-1** montre comment effectuer cette opération. Le verre de montre nervuré permet à la vapeur de s'échapper tout en protégeant la solution d'une contamination accidentelle.

L'évaporation est souvent difficile à contrôler en raison des surchauffes locales qui peuvent se produire avec certaines solutions. Il en résulte des **projections** de liquide qui peuvent être assez fortes pour entraîner des pertes. On minimise ce risque en réduisant le chauffage. Lorsqu'on peut en utiliser, des billes de verre régularisent également l'ébullition.

Certaines espèces indésirables peuvent être éliminées par évaporation. Ainsi, on peut chasser les ions chlorure et nitrate d'une solution en y ajoutant de l'acide sulfurique et en évaporant jusqu'à ce qu'il y ait dégagement d'importantes fumées blanches de trioxyde de soufre (cette opération doit être menée sous hotte). L'urée permet d'éliminer l'ion nitrate et les oxydes d'azote à partir de solutions acides. Le chlorure d'ammonium s'élimine de préférence par addition d'acide nitrique concentré et réduction de la solution à un petit volume par évaporation. L'ion ammonium s'oxyde rapidement au cours du chauffage et la solution est ensuite évaporée à sec.

Les constituants organiques d'une solution s'éliminent fréquemment par addition d'acide sulfurique et chauffage jusqu'à l'apparition des fumées de trioxyde de soufre (sous hotte) . On appelle ce processus **minéralisation par voie humide**. On peut ajouter de l'acide nitrique en fin de chauffage afin d'accélérer l'oxydation des dernières traces de matière organique.

Les **projections** résultent de la formation brusque et violente d'une bulle qui tend à expulser une partie de la solution.

La **minéralisation par voie humide** est l'oxydation des constituants organiques d'un échantillon par des réactifs oxydants tels que l'acide nitrique, l'acide sulfurique, le peroxyde d'hydrogène, le brome aqueux ou un mélange de ces réactifs.

2D MESURE DE LA MASSE

Dans la plupart des analyses, une *balance analytique* doit être utilisée pour déterminer les masses avec exactitude. Des *balances de laboratoire* moins exactes sont également employées dans les laboratoires d'analyse pour les pesées dont la fiabilité n'est pas critique.

2D-1 Les types de balances analytiques

Une **balance analytique** est un instrument de pesée dont la capacité maximale est comprise entre 1 g et quelques kilogrammes avec une précision d'au moins $1/10^5$ au maximum de sa capacité. La précision et l'exactitude de la plupart des balances analytiques modernes dépassent $1/10^6$ à pleine capacité.

Les balances analytiques les plus courantes (**macrobalances**) ont une capacité maximale comprise entre 160 et 200 g. Avec ces balances, on peut faire des mesures avec un écart-type de ± 0,1 mg. Les **balances semi-microanalytiques** ont une charge maximale comprise entre 10 et 30 g avec une précision de ± 0,01 mg. Les **balances micro-analytiques** ont une capacité de 1 à 3 g et une précision de ± 0,001 mg (1 µg).

Les balances analytiques ont évolué de manière spectaculaire au cours des dernières décennies. La balance analytique traditionnelle possédait deux plateaux attachés aux extrémités d'un fléau léger qui pivotait sur l'arête d'un couteau situé en son centre. On plaçait sur l'un des plateaux l'objet à peser et sur l'autre l'ensemble des poids étalons nécessaires pour ramener le fléau à sa position d'équilibre. Les pesées effectuées à l'aide de ces **trébuchets** étaient longues et laborieuses.

La première **balance analytique à un seul plateau** est apparue sur le marché en 1946. La rapidité et la commodité des pesées effectuées avec cette balance étaient largement supérieures à ce qui pouvait être réalisé avec la balance traditionnelle. C'est

Une **balance analytique** a une capacité maximale comprise entre un gramme et quelques kilogrammes et une précision d'au moins $1/10^5$ à sa capacité maximale.

Une **macrobalance** est le type le plus courant de balance analytique, et elle a une charge maximale comprise entre 160 et 200 g et une précision de 0,1 mg.

Une balance **semi-microanalytique** accepte une charge maximale de 10 à 30 g avec une précision de 0,01 mg.

Une balance **microanalytique** accepte une charge maximale de 1 à 3 g avec une précision de 0,001 mg soit 1 µg.

pourquoi cette dernière a été rapidement remplacée dans la plupart des laboratoires. On remplace actuellement la balance à un plateau par la **balance analytique électronique** qui n'a ni fléau, ni couteau. Ce type de balance est décrit dans le paragraphe 2D-2. La balance à un plateau est encore utilisée dans certains laboratoires, mais la rapidité, la robustesse, la facilité, l'exactitude ainsi que la possibilité de commande par ordinateur et d'enregistrement de données des balances électroniques font que la balance analytique mécanique à un plateau disparaîtra bientôt de la scène. La conception et le mode opératoire de la balance à un plateau sont brièvement discutés dans le paragraphe 2D-3.

2D-2 La balance analytique électronique[4]

La **figure 2-2** montre un schéma et une photo d'une balance analytique électronique. Le plateau repose sur un cylindre métallique creux qui est entouré d'un solénoïde et qui coulisse autour du pôle intérieur d'un aimant permanent cylindrique. Le passage d'un courant électrique dans le solénoïde crée un champ magnétique qui soutient par **lévitation** le cylindre, le plateau et le bras indicateur ainsi que la charge posée sur le plateau. Le courant est préalablement réglé de manière à ce que le niveau du bras indicateur se trouve en position zéro lorsque le plateau est vide. Lorsqu'on y dépose un objet, le plateau et le bras indicateur descendent, ce qui a pour effet d'augmenter la quantité de lumière qui atteint la cellule photoélectrique du détecteur de zéro. Le courant résultant est amplifié et active le solénoïde, ce qui entraîne une augmentation du champ magnétique et ramène le plateau à sa position de zéro initiale. Un tel dispositif, dans lequel un petit signal électrique ramène un système mécanique à sa position zéro, constitue un **système asservi**. Le courant requis pour maintenir le plateau et sa charge en position zéro est directement proportionnel à la masse de l'objet. Il peut être facilement mesuré, digitalisé et affiché. Pour étalonner une balance électronique, on utilise une masse étalon et on ajuste le taux d'amplification du courant pour que l'affichage corresponde à la masse exacte de l'étalon.

La **lévitation** consiste à faire flotter un objet dans l'air.

Un **système asservi** est un dispositif où l'apparition d'un petit signal électrique fait revenir un système mécanique à sa position de zéro.

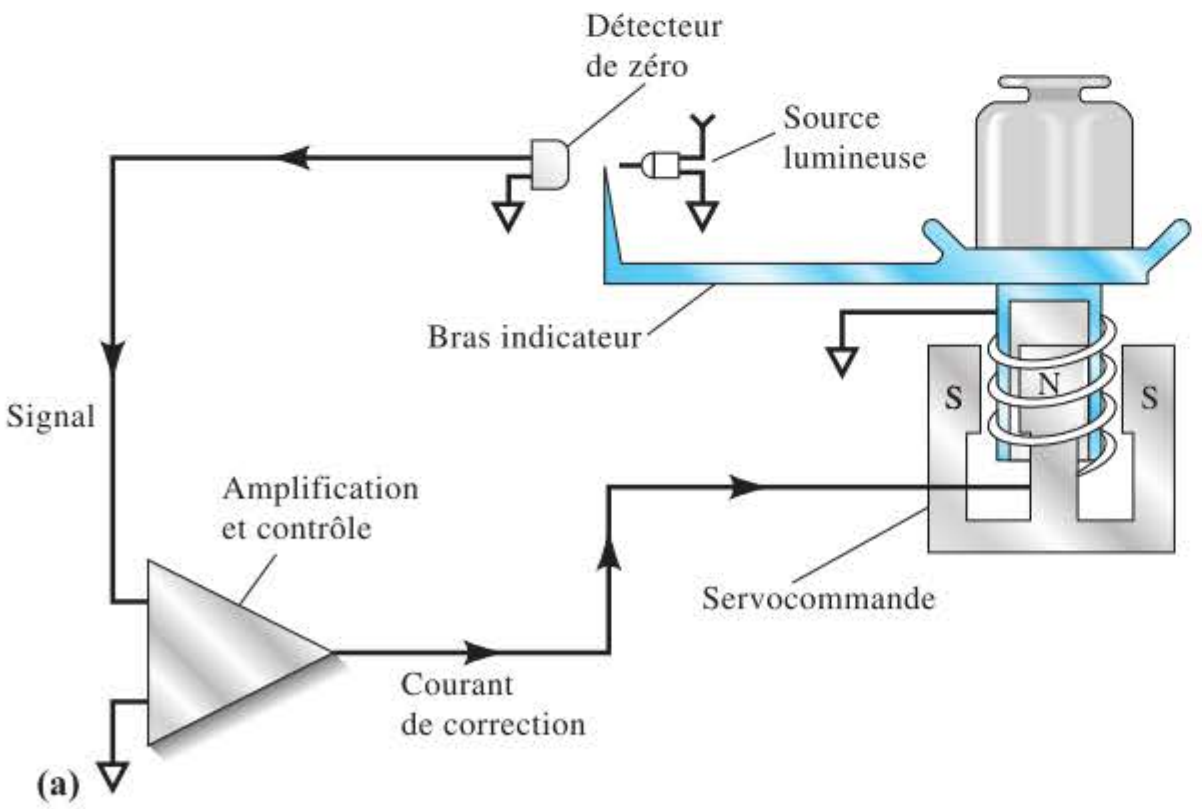


Figure 2-2 Balance analytique électronique. (a) Schéma. (b) Photo d'une balance électronique. [(a) D'après R. M. Schoonover, *Anal. Chem.*, **1982,** *54*, 973A. Publié 1982 American Chemical Society.]

[4]Pour une discussion plus détaillée, voir R. M. Schoonover, *Anal. Chem.*, **1982,** *54,* 973A, **DOI**: 10.1021/ac00245a003.

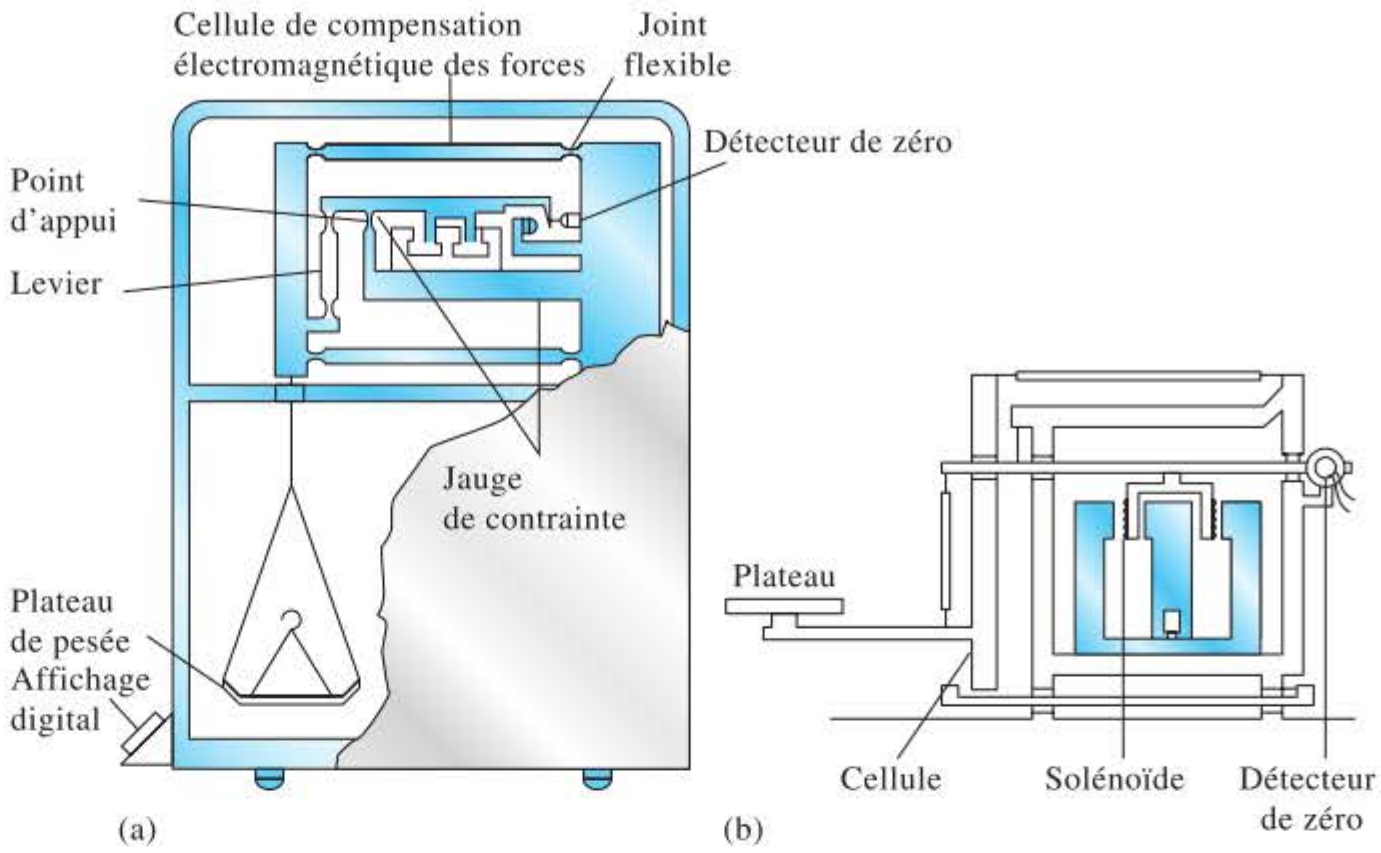


Figure 2-3 Balances analytiques électroniques. (a) Configuration classique avec le plateau sous la cellule. (b) Un modèle à plateau supérieur dont le mécanisme est enfermé dans une enceinte vitrée. [(a) D'après R. M. Schoonover, *Anal. Chem.,* **1982,** *54,* 973A. Publié 1982 American Chemical Society. (b) K. M. Lang, *Amer. Lab.,* **1983,** *15* (3), 72. Copyright 1983 by International Scientific Communications, Inc.]

La **figure 2-3** montre les configurations de deux modèles de balances analytiques électroniques. Dans les deux cas, le plateau est attaché à un système mécanique appelé **cellule**. La cellule comporte plusieurs **joints flexibles** qui permettent de limiter le mouvement du plateau et empêchent les forces de torsion (résultant d'un mauvais centrage de la charge) de perturber l'alignement du mécanisme de la balance. Au zéro, le fléau est parallèle à l'horizon gravitationnel et chacun des axes de fléchissement est en position neutre.

La figure 2-3a représente une balance électronique dont le plateau est placé sous la cellule. Sa précision est supérieure à celle du modèle de la figure 2-3b où le plateau est situé au-dessus de la cellule. Toutefois, les balances électroniques à plateau supérieur ont une précision au moins égale à celle des meilleures balances mécaniques et leur plateau est bien plus accessible.

La **tare** est la masse d'un récipient vide. Le tarage consiste à amener la lecture d'une balance à zéro avec la tare sur son plateau.

Les balances électroniques possèdent généralement un système automatique de **tarage** qui permet d'afficher le zéro lorsqu'un récipient (comme un creuset ou un pèse-filtre) est posé sur le plateau. La plupart des balances permettent un tarage égal à 100% de leur capacité. Certaines balances électroniques ont deux capacités et deux précisions, ce qui permet de passer de la capacité d'une macrobalance à celle d'une semi-microbalance (30 g) avec un gain concomitant en précision à 0,01 mg. On dispose ainsi pratiquement de deux balances en une.

Les planches en couleur 19 et 20 sont des photographies d'une balance électronique moderne. ›

Les balances analytiques électroniques modernes sont caractérisées par une vitesse et une facilité d'utilisation exceptionnelles. Ainsi, une seule commande à touches digitales en permet le contrôle. Une position permet d'allumer l'appareil ou de l'éteindre, une autre étalonne automatiquement la balance à l'aide d'une ou deux masses étalons et la troisième affiche le zéro en présence ou en l'absence d'un objet sur le plateau. On peut ainsi obtenir des valeurs de masses fiables pratiquement sans apprentissage.

2D-3 La balance analytique mécanique à un seul plateau

Composantes

Bien qu'on ne fabrique plus de balances mécaniques à un seul plateau, on trouve encore beaucoup de ces dispositifs robustes et fiables dans les laboratoires. Nous décrivons cette balance pour des raisons historiques. La **figure 2-4** est le schéma d'une balance mécanique à un seul plateau. La pièce maîtresse de cet instrument est un **fléau** léger dont le **couteau** taillé en forme de prisme (A) repose sur une surface plane. À l'extrémité gauche du fléau est attaché un plateau où l'on dépose l'objet à peser et une série complète de poids maintenus par des crochets. Ces poids peuvent être soulevés individuellement par un système mécanique contrôlé par une série de boutons situés à l'extérieur de l'enceinte de la balance. L'extrémité droite du fléau soutient un contrepoids qui équilibre exactement le plateau et les poids de l'extrémité gauche.

Les deux **couteaux** d'une balance mécanique sont des prismes en agate ou en saphir qui forment des axes porteurs par leur contact avec deux surfaces planes qui font partie des **étriers** et sont également en agate ou en saphir.

Près de l'extrémité gauche du fléau, un second couteau (B) supporte une seconde surface plane située à l'intérieur d'un **étrier** qui couple le plateau et le fléau. Les deux couteaux et leurs surfaces planes sont faits d'un matériau extrêmement dur (agate ou saphir synthétique) et forment deux axes porteurs qui permettent le mouvement du fléau et du plateau avec un minimum de frottement. Les performances d'une balance mécanique dépendent essentiellement de la perfection mécanique de ses deux systèmes porteurs.

Les balances à un plateau sont également équipées d'un **arrêt de fléau** et d'un **arrêt de plateau** qui évitent d'abîmer les supports lorsqu'on y dépose ou qu'on en enlève des objets. L'arrêt de fléau est un système mécanique qui soulève le fléau pour que le couteau central ne touche plus sa surface porteuse et qui libère simultanément l'étrier de tout contact avec son couteau. Lorsqu'il est engagé, l'arrêt de plateau supporte le poids du plateau et de son contenu, ce qui bloque les oscillations. Les deux arrêts sont contrôlés par un levier qui est situé à l'extérieur de l'enceinte de la balance et qui doit rester verrouillé lorsque que la balance n'est pas utilisée.

Pour éviter d'endommager les arêtes des couteaux et leurs surfaces portantes, le système d'arrêt d'une balance analytique doit être constamment engagé, sauf lors des pesées.

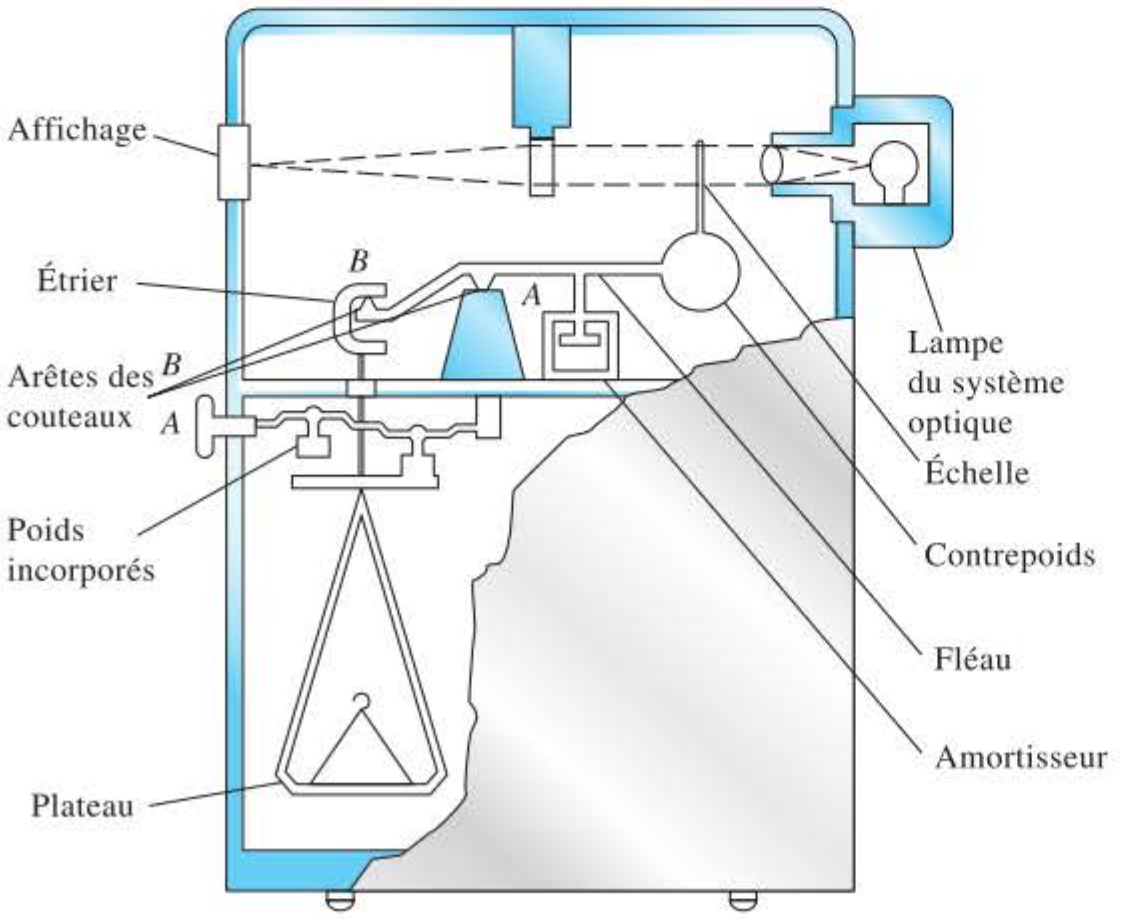


Figure 2-4 Balance analytique mécanique à un seul plateau. (D'après R. M. Schoonover, *Anal. Chem.*, **1982,** *54,* 973A. Publié 1982 American Chemical Society.)

Un **amortisseur à air** est monté à l'extrémité du fléau opposée au plateau. Ce dispositif est constitué d'un piston qui se déplace à l'intérieur d'un cylindre concentrique attaché à l'enceinte de la balance. Lorsque le fléau se met en mouvement, l'air du cylindre est périodiquement comprimé et dilaté, et s'oppose ainsi au mouvement du fléau qui s'immobilise rapidement.

La détection de petites différences de masse (< 1 mg) nécessite que les balances analytiques soient protégées des courants d'air. Elles sont donc toujours enfermées dans des enceintes équipées d'accès à glissières qui permettent de déposer et d'enlever les objets à peser.

Pesée à l'aide d'une balance à un seul plateau

Le fléau d'une balance bien réglée est pratiquement horizontal lorsque le plateau est vide et tous les poids en place. Lorsque le système d'arrêt est débloqué, le fléau peut osciller sur l'arête de son couteau. Si l'on place un objet sur le plateau, l'extrémité gauche du fléau s'abaisse. On soulève alors les divers poids un par un jusqu'à ce que le déséquilibre devienne inférieur à 100 mg. L'angle de déflexion du fléau par rapport à l'horizontale est alors directement proportionnel à la masse qui doit être enlevée pour ramener le fléau à sa position initiale. Le système optique représenté dans la partie supérieure de la figure 2-4 mesure cet angle de déflexion et le convertit en milligrammes. Un **réticule**, c'est-à-dire une échelle graduée de 0 à 100 mg gravée sur un petit écran transparent, est monté sur le fléau. Un faisceau lumineux traverse l'échelle dont l'image est focalisée à l'aide d'une lentille sur un verre dépoli situé sur la face avant de la balance. Un vernier permet de lire cette échelle à ± 0,1 mg.

Règles d'utilisation d'une balance analytique

Une balance analytique est un appareil délicat qu'il faut manipuler avec soin. Consultez votre assistant sur le mode opératoire détaillé de votre modèle de balance. Quels qu'en soient la marque ou le modèle, observez les règles générales suivantes :

1. Centrez le mieux possible la charge sur le plateau.
2. Protégez la balance de la corrosion. Les objets à poser sur le plateau doivent être en métaux inertes, en plastiques non réactifs ou en matériaux vitreux.
3. Prenez des précaution spéciales (voir paragraphe 2E-6) pour peser les liquides.
4. Consultez l'assistant si la balance semble déréglée.
5. Maintenez la balance dans un état de propreté rigoureux. Utilisez une brosse en poil de chameau pour éliminer les poussières et tout produit renversé.
6. Avant de le peser, laissez refroidir à la température ambiante tout objet qui a dû être chauffé.
7. Utilisez des pinces, des gants ou des bandes de papier cristal pour manipuler les objets secs et éviter d'y déposer des traces de doigts.

Le **papier cristal** est obtenu par un procédé particulier appelé calandrage. Pour commencer, on écrase des fibres de pulpe de papier par battage. La fibre battue est ensuite pressée dans des moules puis séchée en forme de feuilles. Ces dernières sont alors entraînées à travers un supercalandreur, qui est une série alternée de rouleaux durs en acier chauffé et de rouleaux élastiques en fibre. On répète plusieurs fois cette étape qui permet d'aplatir les fibres de pulpe et de les orienter dans la même direction. Le produit final est un papier extrêmement lisse qui peut être utilisé comme barrière protectrice contre de nombreuses sortes de graisses, de gaz ou de liquides. Le papier cristal s'utilise comme feuille intercalaire dans l'assemblage de livres, surtout pour éviter le contact entre des illustrations fragiles et les pages en regard. Ce papier peut être fabriqué à pH neutre et protège des dégâts par éclaboussure, exposition ou frottement. On l'emploie dans l'industrie alimentaire comme barrière entre des couches de produits tels que viande, viennoiseries et fromage, par exemple. En chimie, on utilise le papier cristal pour peser des échantillons poudreux ou granulaires, car les particules adhèrent très peu à ce papier très léger et bon marché. De fines bandelettes de papier cristal conviennent particulièrement pour manipuler des pèse-filtres ou d'autres ustensiles qui doivent être transférés manuellement au plateau d'une balance.

2D-4 Les sources d'erreurs de pesée[5]

La poussée d'Archimède

Une erreur due à la **poussée d'Archimède** affecte la mesure de la masse de tout objet dont la densité diffère significativement de celle des poids étalons. Cette erreur trouve son origine dans la différence des forces de poussée exercées par le milieu (l'air) sur

L'**erreur due à la poussée d'Archimède** est l'erreur de pesée qui survient lorsque la densité de l'objet pesé est significativement différente de celle des poids.

[5] Pour plus d'informations, voir R. Battino et A. G. Williamson, *J. Chem. Educ.*, **1984,** *64,* 51, **DOI**:10.1021/ed1061p51.

l'objet et sur les poids. Pour les balances électroniques[6], la correction d'Archimède peut s'effectuer à l'aide de l'équation

$$W_1 = W_2 + W_2 \left(\frac{d_{\text{air}}}{d_{\text{objet}}} - \frac{d_{\text{air}}}{d_{\text{poids}}} \right) \tag{2-1}$$

où W_1 est la masse corrigée de l'objet, W_2 la masse des poids étalons, d_{objet} la masse volumique de l'objet, d_{poids} la masse volumique des poids et d_{air} la masse volumique de l'air déplacé par les masses et l'objet. La valeur de d_{air} est de 0,0012 g/cm^3.

L'impact de l'équation 2-1 est montré sur la **figure 2-5** où l'erreur relative due à la poussée d'Archimède est portée en fonction de la masse volumique d'objets pesés dans l'air à l'aide de poids en acier inoxydable. Notez que cette erreur est inférieure à 0,1% lorsque la masse volumique des objets est égale ou supérieure à 2 g/cm^3. Il est donc rarement nécessaire de corriger la masse de la plupart des solides. Toutefois, dans le cas des solides de faible masse volumique, des liquides ou des gaz, les effets de la poussée d'Archimède sont significatifs et il faut appliquer la correction.

La masse volumique des poids utilisés dans les balances à un seul plateau (ou pour étalonner les balances électroniques) est comprise entre 7,8 à 8,4 g/cm^3 selon le fabricant. Dans la plupart des cas, on utilise une valeur de 8 g/cm^3. Si l'on a besoin d'une plus grande exactitude, on peut trouver la valeur des masses volumiques nécessaires dans les spécifications de la balance.

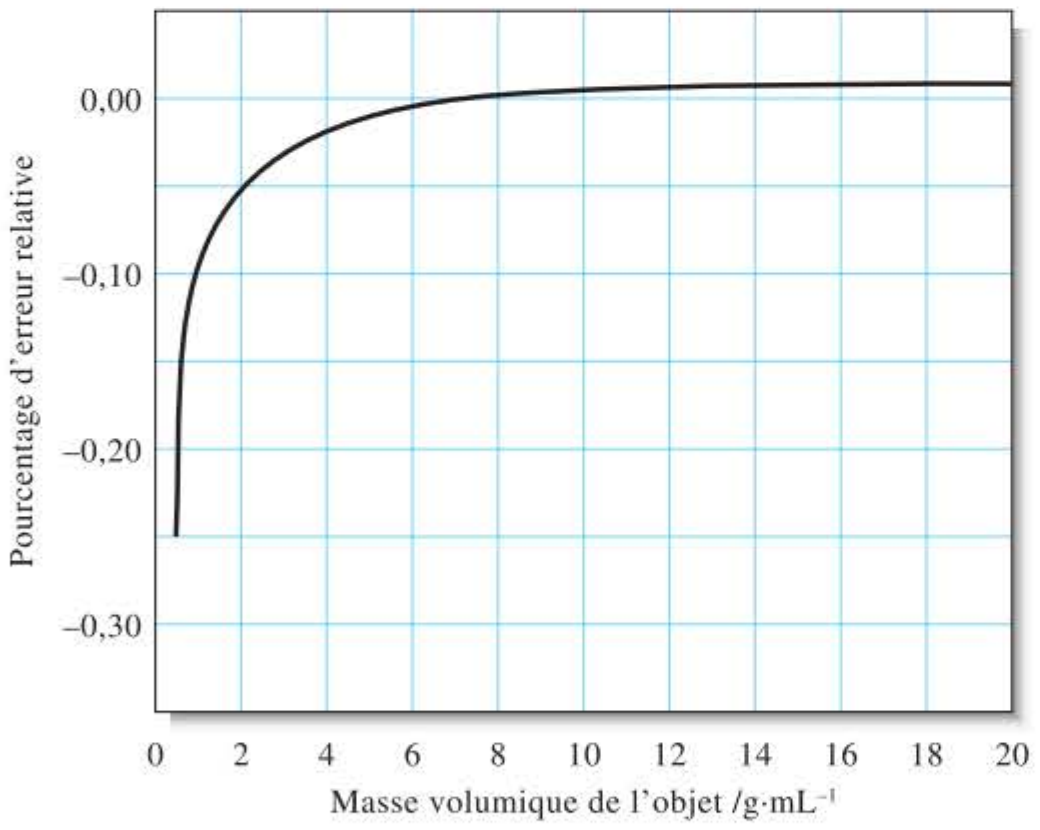


Figure 2-5 Effet de la poussée d'Archimède sur les valeurs pesées (masse volumique des poids = 8,0 g/cm^3). Graphique de l'erreur relative en fonction de la masse volumique de l'objet pesé.

[6]Les corrections d'Archimède pour les balances mécaniques à un seul plateau diffèrent quelque peu des corrections pour les balances électroniques. Pour une discussion approfondie des différences de corrections, voir M. R. Winward et al., *Anal. Chem.*, **1977**, *49*, 2126, **DOI**: 10.1021/ac50021a062.

Effets de la température

Si l'on pèse un objet dont la température diffère de celle du milieu ambiant, il peut en résulter une erreur significative. Cela se produit le plus souvent si l'on ne laisse pas assez de temps à l'objet pour revenir à la température ambiante. Les erreurs dues à la différence de température ont deux origines. Tout d'abord, les courants de convection dans l'enceinte de la balance exercent un effet de poussée sur le plateau et l'objet. De plus, l'air chaud piégé dans un récipient fermé pèse moins que le même volume d'air à une température plus basse. Ces deux effets conduisent à une valeur trop faible de la masse apparente de l'objet. Cette erreur peut atteindre 10 à 15 mg pour un creuset filtrant en porcelaine ou un pèse-filtre (voir **figure 2-6**). Par conséquent, les objets chauds doivent toujours être refroidis à la température ambiante avant d'être pesés.

Avant de le peser, laissez toujours revenir à la température ambiante tout objet qui a dû être préalablement chauffé.

EXEMPLE 2-1

Un flacon pèse 7,6500 g à vide, et 9,9700 g après introduction d'un liquide organique de masse volumique égale à 0,92 g/cm^3. Les poids de la balance sont en acier inoxydable (d = 8,0 g/cm^3). Corrigez la masse de l'échantillon en tenant compte de la poussée d'Archimède.

Solution

La masse apparente du liquide vaut 9,9700 – 7,6500 = 2,3200 g. Puisque la même force de poussée agit sur le flacon lors des deux pesées, il ne faut tenir compte que de la poussée qui s'exerce sur les 2,3200 g de liquide. Si l'on remplace d_{air} par 0,0012 g/cm^3, d_{objet} par 0,92 g/cm^3 et d_{poids} par 8,0 g/cm^3 dans l'équation 2-1, on trouve que la masse corrigée vaut

$$W_1 = 2{,}3200 + 2{,}3200\left(\frac{0{,}0012}{0{,}92} - \frac{0{,}0012}{8{,}0}\right) = 2{,}3227 \text{ g}$$

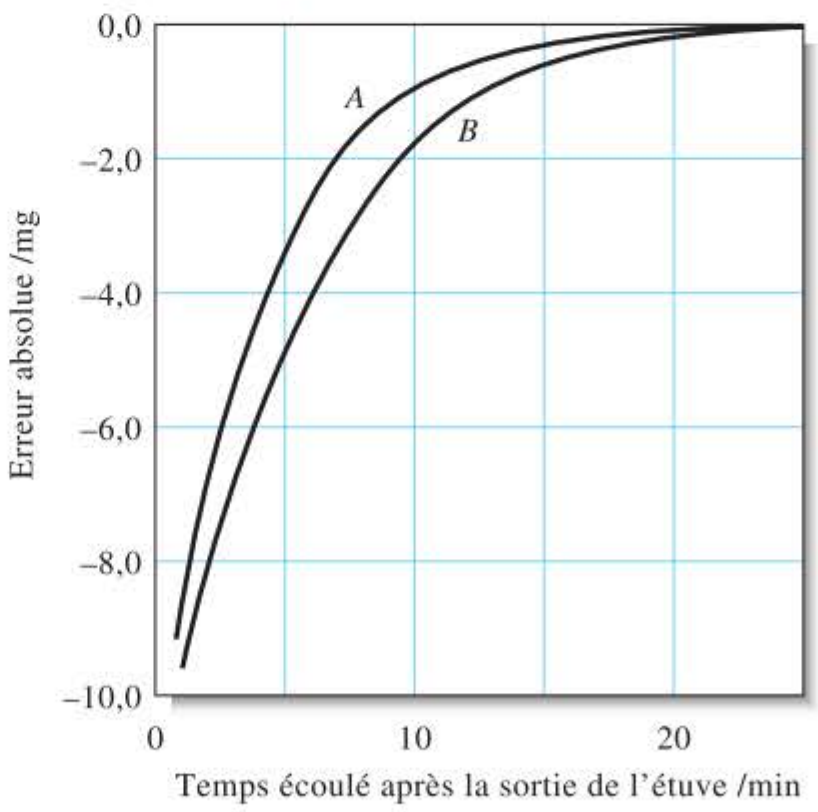


Figure 2-6 Effet de la température sur les mesures de pesée. Erreur absolue sur la masse en fonction du temps après que l'objet ait été retiré d'une étuve à 110°C. *A* : creuset filtrant en porcelaine. *B* : pèse-filtre contenant environ 7,5 g de KCl.

Autres sources d'erreurs

Un objet en verre ou en porcelaine peut parfois acquérir une charge électrique statique suffisante pour entraîner une réponse erratique de la balance. Ce problème est particulièrement sérieux lorsque l'humidité relative est faible. Une décharge spontanée se

produit parfois après un certain temps. Une faible source radioactive (comme une brosse de photographe Static-Master® contenant une minuscule quantité de polonium) placée dans l'enceinte de la balance émet assez d'ions pour assurer une décharge efficace. On peut aussi essuyer l'objet avec une peau de chamois légèrement humidifiée.

Il faut contrôler régulièrement l'exactitude de l'échelle optique des balances à un seul plateau, surtout dans le domaine des charges où toute l'étendue de l'échelle est utilisée. Ce contrôle s'effectue à l'aide d'un poids étalon de 100 mg.

2D-5 Les balances auxiliaires

Dans les laboratoires d'analyse, on utilise très souvent des balances moins précises que les balances analytiques. Ces balances offrent de nombreux avantages tels que rapidité, robustesse, commodité et grande capacité, et devraient être utilisées chaque fois qu'une sensibilité élevée n'est pas nécessaire.

Les balances auxiliaires à plateau supérieur sont particulièrement commodes. Elles permettent de peser 150 à 200 g avec une précision d'environ 1 mg, soit dix fois moins bien qu'une balance macroanalytique. Certaines balances de ce type acceptent des charges de 25 000 g avec une précision de ± 0,05 g. La plupart sont équipées d'un dispositif de tarage qui permet d'amener la lecture à zéro avec un récipient vide posé sur le plateau. Certaines sont entièrement automatiques, ne nécessitent aucune manipulation de poids, ni de bouton de réglage et fournissent un affichage digital de la masse. Les balances modernes à plateau supérieur sont électroniques.

On peut également utiliser une balance à trois fléaux dont la sensibilité est moindre que celle d'une balance à plateau supérieur. C'est une balance à un seul plateau possédant trois décades de poids que l'on peut déplacer sur trois échelles individuelles calibrées. La précision d'une balance à trois fléaux peut être de 10 à 100 fois moins bonne que celle d'un appareil à plateau supérieur, mais elle suffit pour de nombreuses pesées. Ce type de balance est simple, durable et peu onéreux.

Utilisez les balances de laboratoire auxiliaires pour les pesées qui ne nécessitent pas une grande exactitude.

2E ÉQUIPEMENT ET MANIPULATIONS ASSOCIÉS À LA PESÉE

La masse apparente de nombreux solides varie avec l'humidité en raison de leur tendance à absorber des quantités notables d'eau. Cet effet est particulièrement prononcé lorsqu'une grande surface de l'objet est en contact avec l'atmosphère, comme lorsqu'un réactif ou un échantillon a été réduit en fine poudre. La première étape d'une analyse consiste donc à sécher l'échantillon de manière à ce que les résultats ne soient pas faussés par le taux d'humidité ambiante.

Un échantillon, un précipité ou un récipient est amené à poids constant par une suite d'opérations comprenant chauffage (généralement d'au moins une heure) à une température adéquate, refroidissement et pesée. Cette séquence est répétée jusqu'à ce que l'on obtienne deux masses successives qui ne diffèrent pas de plus de 0,2 à 0,3 mg. La mesure d'une masse constante donne une certaine garantie que les processus physiques et chimiques qui se produisent au cours du chauffage (ou de la calcination) sont arrivés à leur terme.

Le **séchage** ou la **calcination à poids constant** est un processus au cours duquel un solide passe successivement par des étapes de chauffage, de refroidissement et de pesée jusqu'à ce que sa masse soit constante à 0,2 ou 0,3 mg près.

2E-1 Les pèse-filtres

Les **pèse-filtres** sont des récipients utilisés pour sécher et conserver des solides. Deux modèles courants sont présentés sur la **figure 2-7**. Dans le modèle de gauche, le joint dépoli est situé à l'extérieur du pèse-filtre et n'entre pas en contact avec le contenu, ce

Figure 2-7 Pèse-filtres.

qui élimine la possibilité de piéger une partie de l'échantillon sur la surface dépolie et donc d'en perdre une partie. La robustesse est le principal avantage des pèse-filtres en plastique par rapport aux pèse-filtres en verre, mais le plastique s'érode facilement et ne se nettoie pas aussi facilement que le verre.

2E-2 Les dessiccateurs et les desséchants

Le séchage à l'étuve est la manière la plus courante d'éliminer l'eau des solides. Cette méthode ne convient pas pour les substances qui se décomposent ou pour celles dont l'eau ne s'élimine pas à la température de l'étuve.

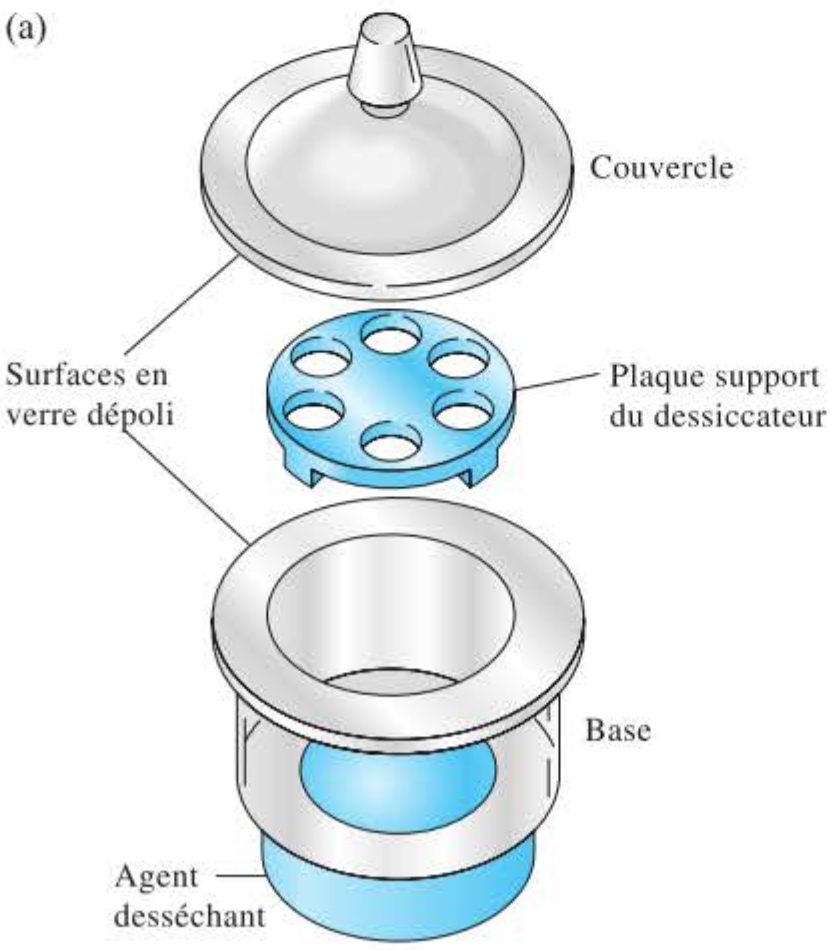
Pour minimiser la réabsorption d'humidité durant leur refroidissement, les matériaux séchés sont entreposés dans un **dessiccateur**. La figure 2-8 représente les différentes parties d'un dessiccateur. Le fond contient un desséchant tel que du chlorure de calcium anhydre, du sulfate de calcium (Driérite), du perchlorate de magnésium anhydre (Anhydrone ou Déhydrite) ou du pentoxyde de phosphore. Les surfaces en verre dépoli entre le couvercle et la base sont enduites d'une légère couche de vaseline pour assurer l'étanchéité lorsque le couvercle est en place.

Un **dessiccateur** sert à sécher des substances ou des objets.

Pour enlever ou replacer le couvercle d'un dessiccateur, il faut opérer par glissement latéral pour minimiser le risque de perturber l'échantillon. On réalise un joint étanche par une légère rotation du couvercle suivie d'une pression sur celui-ci.

Lorsqu'on place un objet chaud dans un dessiccateur, l'augmentation de pression qui résulte de l'échauffement de l'air confiné peut être suffisante pour desceller le joint entre le couvercle et la base. Par contre, si le joint n'est pas rompu, le refroidissement d'objets chauds peut créer un vide partiel. Ces deux phénomènes peuvent entraîner des pertes physiques du contenu du dessiccateur ou sa contamination. Bien que cela aille à l'encontre de l'emploi rationnel du dessiccateur, il faut laisser quelque peu refroidir l'objet avant de fermer complètement le couvercle. Il est également utile de rompre l'étanchéité une ou deux fois au cours du refroidissement pour compenser tout vide excessif qui pourrait se développer. Par ailleurs, il est prudent de maintenir le couvercle avec les pouces lorsqu'on déplace le dessiccateur.

(a)



(b)

Charles D. Winters

Figure 2-8 (a) Composantes d'un dessiccateur. La base contient un agent chimique desséchant et est généralement couverte d'une grille ou d'une plaque en porcelaine percée de trous qui supporte les pèse-filtres ou les creusets. (b) Photo d'un dessiccateur contenant des pèse-filtres avec des solides secs.

Il faut entreposer les matériaux très hygroscopiques dans des récipients munis de bons couvercles, tels que des pèse-filtres, le couvercle restant en place même dans le dessiccateur. La plupart des autres solides peuvent y être conservés sans couvercle.

2E-3 La manipulation des pèse-filtres

Il suffit de chauffer pendant 1 heure de 105 à 110°C pour éliminer l'humidité de la surface de la plupart des solides. La **figure 2-9** montre le dispositif conseillé pour sécher un échantillon. Le pèse-filtre est placé dans un bécher surmonté d'un verre de montre nervuré. Ce dispositif protège l'échantillon d'une contamination accidentelle tout en permettant la libre circulation de l'air. On peut traiter de la même manière les creusets contenant un précipité qui doit être débarrassé de son humidité par simple séchage. Le bécher qui contient le pèse-filtre ou le creuset sera marqué pour permettre son identification.

Évitez de toucher avec les doigts les objets séchés, car des quantités détectables d'eau et de graisse (les empreintes digitales) peuvent s'y déposer. Utilisez plutôt des pinces, des doigtiers en peau de chamois, des gants propres en coton ou des bandelettes de papier pour manier les objets séchés à peser. La **figure 2-10** montre comment manipuler un pèse-filtre avec des pinces et des bandelettes de papier.

Charles D. Winters

Figure 2-9 Dispositif de séchage des échantillons.

2E-4 La pesée par différence

La pesée par différence est une méthode simple pour déterminer les masses d'une série de prises. On pèse d'abord le flacon avec son contenu, puis on transvase une partie de ce contenu dans un récipient. En tapotant doucement le bord du flacon tout en le faisant légèrement tourner, on peut contrôler la quantité de prise déversée. Après ce transfert, on pèse le flacon avec ce qui lui reste de contenu. La masse de la prise est égale à la différence entre les deux pesées. Il est indispensable que tout le solide prélevé du flacon pesé soit intégralement transvasé dans le récipient.

2E-5 La pesée de solides hygroscopiques

Les substances hygroscopiques absorbent rapidement l'humidité atmosphérique et nécessitent donc une manipulation spéciale. Prenez autant de pèse-filtres que de prises à peser. Introduisez la quantité approximative nécessaire dans chaque pèse-filtre individuel et chauffez pendant un temps approprié. Dès que le chauffage est terminé, fermez rapidement les pèse-filtres et refroidissez-les dans un dessiccateur. Pesez un pèse-filtre après l'avoir brièvement ouvert pour compenser le vide. Transvasez rapidement son contenu dans un récipient approprié, fermez-le immédiatement et pesez-le à nouveau avec le solide qui n'a pas été transvasé. Recommencez pour chaque prise et déterminez les masses des échantillons par différence.

Charles D. Winters

Figure 2-10 Transfert quantitatif d'un échantillon solide. Notez l'utilisation de pinces pour tenir le pèse-filtre et d'une bande de papier pour tenir le couvercle afin d'éviter tout contact entre le verre et la peau.

2E-6 La pesée des liquides

La masse d'un liquide se détermine toujours par différence. Les liquides non corrosifs et relativement peu volatils peuvent être transvasés dans des récipients préalablement pesés munis d'un couvercle hermétique (comme des pèse-filtres). La masse du récipient est soustraite de la masse totale.

Tout liquide volatil ou corrosif doit être scellé dans une ampoule en verre tarée. L'ampoule est chauffée et son extrémité est plongée dans l'échantillon. Au cours du refroidissement, le liquide est aspiré dans l'ampoule. Celle-ci est ensuite renversée et

son extrémité est scellée à la flamme. L'ampoule et son contenu, ainsi que tout morceau de verre qui se serait détaché au cours de la fermeture, sont amenés à la température ambiante et pesés. L'ampoule est alors transférée dans un récipient approprié et y est brisée. Il faut effectuer une correction de volume pour le verre de l'ampoule si cette dernière a été transférée dans une fiole jaugée.

2F FILTRATION ET CALCINATION DES SOLIDES

Plusieurs dispositifs techniques expérimentaux permettent de filtrer et de calciner des solides avec le minimum de contamination et d'erreur.

2F-1 Appareillage

Les creusets simples

Les creusets simples ne servent que de récipients. Les creusets en porcelaine, en oxyde d'aluminium, en silice et en platine conservent une masse constante, aux erreurs expérimentales près, et sont utilisés principalement pour amener les précipités dans l'état où ils doivent être pesés. Le solide est d'abord recueilli sur un papier-filtre. Le filtre et son contenu sont ensuite placés dans un creuset préalablement pesé, et le papier est calciné.

Les creusets simples en nickel, en fer, en argent et en or sont utilisés comme récipients pour la fusion à haute température d'échantillons insolubles dans les réactifs aqueux. L'attaque de ces creusets par l'atmosphère et par leur contenu peut entraîner des variations de leur masse. De plus, ces attaques contaminent l'échantillon avec des espèces constitutives du creuset. Il faut donc choisir le type de creuset qui causera le moins d'interférences dans les étapes ultérieures de l'analyse.

Les creusets filtrants

Les creusets filtrants servent non seulement de récipients, mais également de filtres. On utilise le vide pour accélérer la filtration. L'étanchéité entre le creuset et le récipient de filtration est réalisée à l'aide d'un adaptateur en caoutchouc (voir **figure 2-11**). Un système de filtration complet est représenté sur la figure 2-16. La récupération d'un précipité sur creuset filtrant est généralement beaucoup plus rapide que sur un filtre en papier.

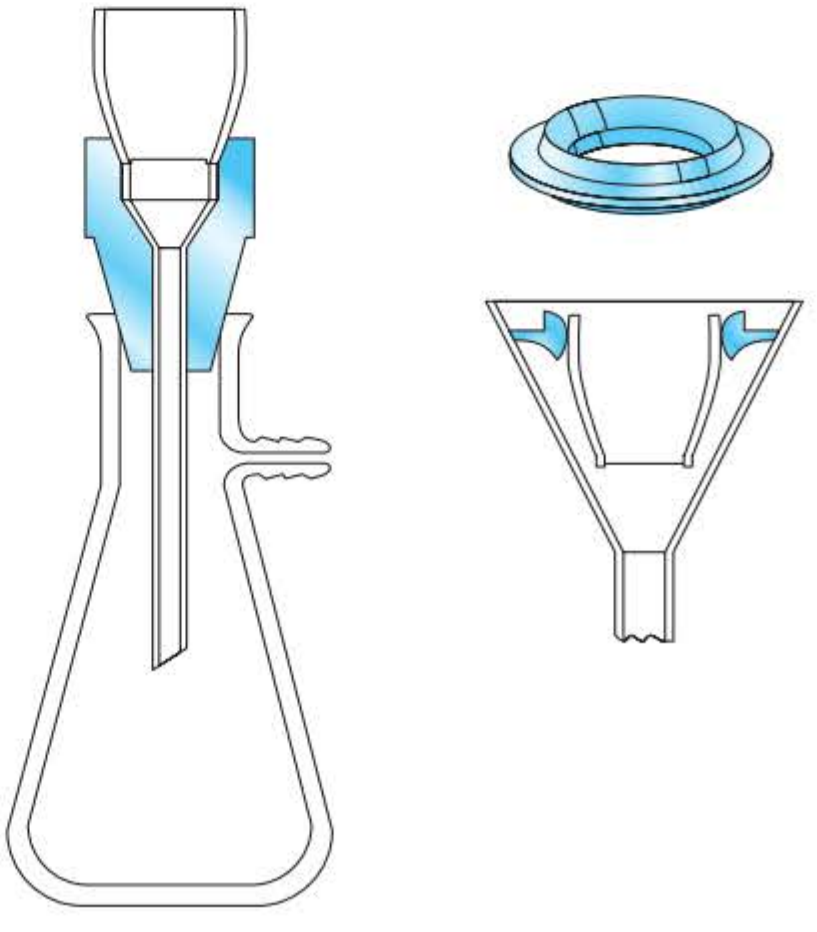


Figure 2-11 Sièges pour creusets filtrants.

L'élément filtrant du creuset est constitué d'un disque de **verre fritté** dont la porosité (indiquée sur le creuset) est fine, moyenne ou grossière. La température supérieure d'utilisation d'un creuset en verre fritté est habituellement de l'ordre de 200°C. Les creusets filtrants constitués totalement de quartz peuvent être portés sans dommage à des températures nettement supérieures. Il en est de même pour les creusets dont le frittage est en porcelaine non vitrifiée ou en oxyde d'aluminium. Ces derniers sont moins coûteux que le quartz.

Le **creuset de Gooch** a un fond perforé qui soutient un matériau fibreux. L'amiante a été longtemps le milieu filtrant d'élection des creusets de Gooch, mais les règlements actuels relatifs à ce matériau ont pratiquement éliminé son utilisation. L'amiante est actuellement remplacée par de petits disques en verre fibreux qui sont utilisés en double pour éviter leur désintégration au cours de la filtration. Ils peuvent supporter des températures supérieures à 500°C et sont nettement moins hygroscopiques que l'amiante.

Le papier-filtre

Le papier constitue un moyen de filtration très utilisé. On fabrique du papier qui ne laisse pas de cendres à partir de fibres de cellulose traitées par les acides chlorhydrique et fluorhydrique qui éliminent les impuretés métalliques et la silice ; ensuite on neutralise les acides par de l'ammoniaque. La quantité de sels d'ammonium qui subsiste dans de nombreux papiers-filtres est parfois suffisante pour fausser le dosage de l'azote par la méthode de Kjeldahl (voir paragraphe 38C-11).

Tous les papiers ont tendance à absorber l'humidité atmosphérique, et le papier sans cendres n'y fait pas exception. Il est donc nécessaire de détruire le papier par calcination avant de peser le précipité recueilli. Le résidu de calcination d'un filtre circulaire d'une dizaine de centimètres de diamètre pèse généralement moins de 0,1 mg, ce qui est négligeable dans la plupart des cas. Le papier sans cendres est disponible en plusieurs porosités.

Les précipités gélatineux, comme l'oxyde hydraté de fer(III), colmatent les pores de tous les filtres. Un papier-filtre de porosité grossière est le plus efficace pour de tels solides, mais même avec ce papier, il peut y avoir colmatage. Ce problème peut être minimisé en mélangeant une dispersion de papier-filtre avec le précipité avant la filtration. Sur le marché, on trouve de la pulpe de papier-filtre en tablettes ; sinon, on peut en préparer en traitant du papier-filtre sans cendre par de l'acide chlorhydrique concentré et en éliminant l'acide par lavage de la masse obtenue.

Le **tableau 2-1** résume les propriétés des systèmes de filtration courants. Aucun ne répond à l'ensemble des exigences répertoriées.

TABLEAU 2-1

Comparaison des substrats de filtration en analyse gravimétrique

Propriété	Papier	Creuset de Gooch, Verre fibreux	Creuset en verre	Creuset en porcelaine	Creuset en oxyde d'aluminium
Vitesse de filtration	lente	rapide	rapide	rapide	rapide
Utilisation	laborieuse	commode	commode	commode	commode
Température de calcination maximale/°C	aucune	> 500	200–500	1100	1450
Réactivité chimique	le carbone est réducteur	inerte	inerte	inerte	inerte
Degrés de porosité	nombreux	plusieurs	plusieurs	plusieurs	plusieurs
Comportement vis-à-vis de précipités gélatineux	satisfaisant	inadapté, colmatage	inadapté, colmatage	inadapté, colmatage	inadapté, colmatage
Coût	faible	faible	élevé	élevé	élevé

Le système de chauffage

De nombreux précipités peuvent être pesés directement après avoir été amenés à poids constant dans une étuve à basse température. Ces étuves sont chauffées électriquement et leur température peut être maintenue constante à mieux que 1°C. Les températures maximales qu'elles peuvent atteindre sont comprises entre 140°C et 260°C, selon les modèles. Pour de nombreux précipités, une température de séchage de 110°C est suffisante. Le séchage est largement accéléré par une circulation forcée d'air. Le passage d'air préséché à travers une étuve conçue pour opérer sous pression réduite constitue une amélioration supplémentaire.

L'usage des fours à micro-ondes de laboratoire s'est largement répandu car, quand il est applicable, il raccourcit considérablement les cycles de séchage. Ainsi, des échantillons de boue qui nécessitent 12 à 16 heures de séchage dans une étuve conventionnelle sont séchés en 5 à 6 minutes dans un four à micro-ondes.[7] La durée de séchage des précipités de chlorure d'argent, d'oxalate de calcium et de sulfate de baryum utilisés en analyse gravimétrique est également réduite de manière significative.[8]

Une lampe chauffante ordinaire permet de sécher un précipité qui a été recueilli sur un papier-filtre et aussi de carboniser le papier. Cette opération doit se poursuivre par une calcination à température élevée dans un four à moufle.

Les brûleurs s'utilisent comme sources de chaleur intense. La température maximale que l'on peut atteindre dépend du modèle et du combustible. Parmi les trois brûleurs employés couramment au laboratoire, le Meker permet d'atteindre des températures plus élevées que le Tirrill et le Bunsen.

Un four électrique très performant **(four à moufle)** est capable de maintenir et de contrôler des températures jusqu'à plus de 1100°C. On a besoin de pinces à longs manches et de gants résistant à la chaleur pour transférer des objets dans un tel four.

2F-2 Filtration et calcination des précipités

Préparation des creusets

Le lavage inversé d'un creuset filtrant s'effectue en retournant le creuset sur l'adaptateur (figure 2-11) et en aspirant de l'eau à travers le creuset renversé.

La masse d'un creuset utilisé pour amener un précipité sous une forme qui convient à la pesée doit demeurer constante, dans les limites des erreurs expérimentales, pendant le séchage ou la calcination. Le creuset est d'abord soigneusement nettoyé (les creusets filtrants peuvent se nettoyer facilement par lavage inversé à l'aide du système de filtration) et soumis au même régime de chauffage et de refroidissement que celui que requiert le précipité. Ces opérations sont répétées jusqu'à l'obtention d'une masse constante (page 25), c'est-à-dire jusqu'à ce que les pesées successives ne diffèrent pas de plus de 0,3 mg.

Filtration et lavage des précipités

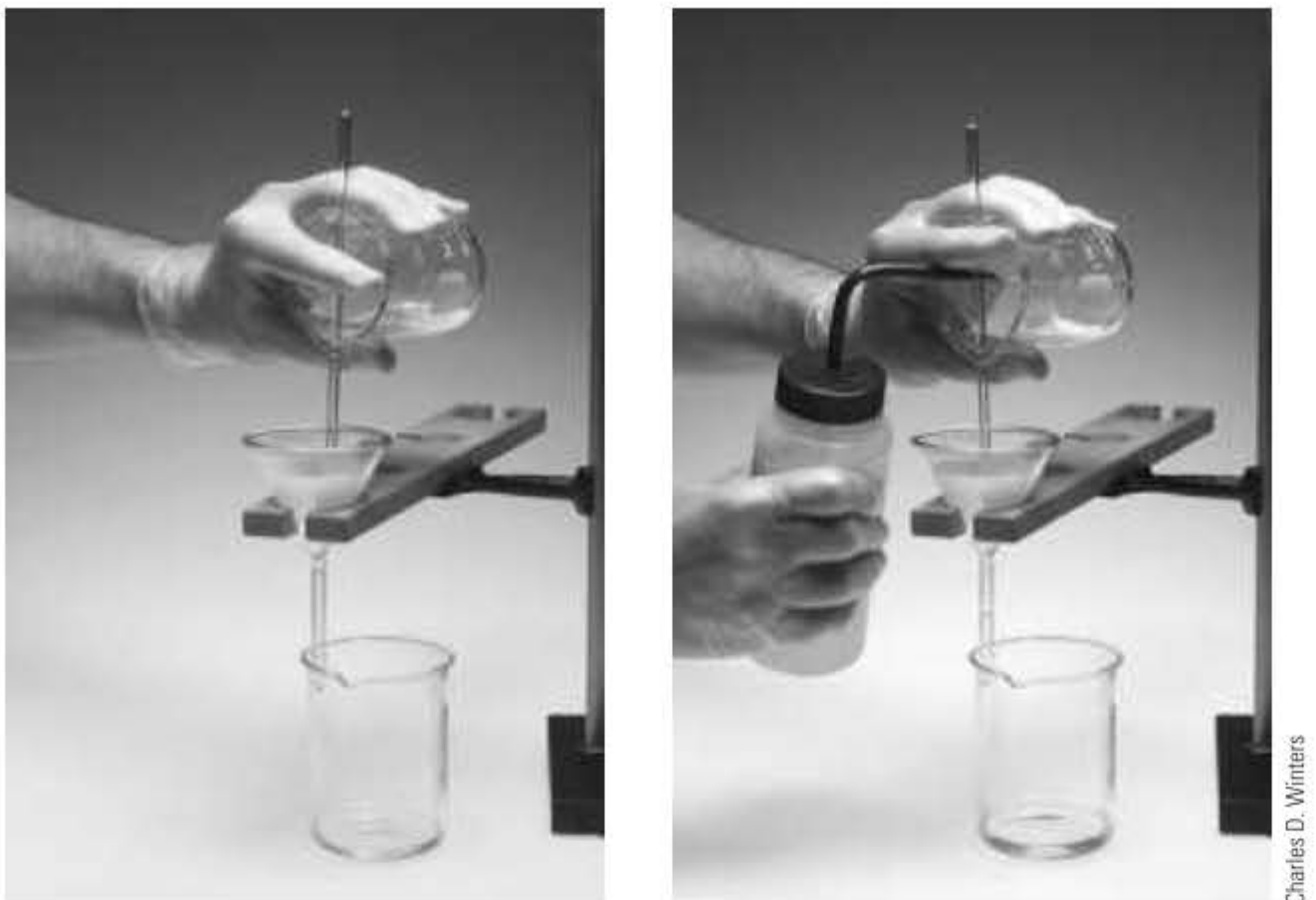
La **décantation** consiste à séparer par gravité un liquide des matières qu'il contient en suspension et qu'on laisse déposer. Le liquide surnageant peut ensuite être versé très doucement de manière à ne pas perturber le solide au fond du récipient.

La filtration d'un précipité analytique comporte trois étapes : la **décantation**, le **lavage** et le **transfert**. Lors de la décantation, on fait passer sur le filtre le plus possible de liquide surnageant sans perturber le précipité accumulé au fond du bécher où il s'est formé. Cette procédure accélère la vitesse globale de filtration en retardant le moment où les pores du filtre se colmatent. On utilise une baguette en verre* pour diriger l'écoulement du liquide (**figure 2-12a**).

À la fin du transvasement, la goutte de liquide formée au bout du bec verseur est ramenée dans le bécher à l'aide de la baguette en verre. On ajoute ensuite du liquide de lavage dans le bécher où il est intimement mélangé avec le précipité. On laisse sédimenter le solide, puis le liquide surnageant est également déversé sur le filtre. Selon la nature du

---

[7] E. S. Beary, *Anal. Chem.*, **1988,** *60,* 742, **DOI**: 10.1021/ac00159a003.
[8] R. Q. Thomson et M. Ghadrahdi, *J. Chem. Educ.*, **1993**, *70*, 170, **DOI**: 10.1021/ed070p170.
*N.d.tr. : En anglais : *stirring rod.*



(a) (b)

© Charles D. Winters

Figure 2-12 (a) Lavage par décantation. (b) Transfert du précipité.

précipité, on peut effectuer plusieurs lavages successifs *avant* que le solide ne soit finalement transféré ; il en résulte un lavage plus poussé du précipité et une filtration plus rapide.

La méthode de transfert du précipité est illustrée sur la **figure 2-12b**. La plus grande partie du précipité est transférée du bécher sur le filtre à l'aide de jets de liquide de lavage. Comme dans la décantation et le lavage, l'écoulement s'effectue le long d'une baguette en verre.

Les dernières traces de précipité qui adhèrent à la paroi de bécher sont détachées à l'aide d'un **racloir*** (constitué d'un petit morceau de tuyau en caoutchouc qui coiffe une baguette en verre) que l'on mouille avec le liquide de lavage avant utilisation. Tout le solide ainsi récupéré est transféré sur le filtre. De petits morceaux de papier-filtre peuvent être utilisés pour récupérer les dernières traces de précipités d'oxydes hydratés déposées sur la paroi du bécher. Ces papiers seront calcinés avec le papier-filtre sur lequel on a recueilli le précipité.

De nombreux précipités ont l'exaspérante propriété de **grimper** le long des surfaces mouillées à l'encontre des forces de gravité. Il ne faut jamais remplir les filtres au-delà des trois quarts de leur capacité en raison du risque de pertes résultant de cette ascension capillaire. L'addition d'une petite quantité de détergent non ionique, tel que le Triton X-100, au liquide surnageant ou au liquide de lavage permet de minimiser ce phénomène.

L'**ascension capillaire** est un processus par lequel un solide grimpe le long de la paroi d'un récipient mouillé ou d'un papier filtre.

Un précipité gélatineux doit être complètement lavé avant d'être séché. Comme ces précipités se contractent et forment des crevasses en cours de séchage, toute addition trop tardive de liquide de lavage s'évacue directement par ces crevasses et est donc totalement inefficace.

Ne laissez pas un précipité gélatineux sécher avant qu'il ne soit complètement lavé.

2F-3 Consignes pour la filtration et la calcination des précipités

Préparation d'un papier-filtre

La **figure 2-13** montre comment plier un papier-filtre et le disposer dans un entonnoir de 60° d'ouverture. Le papier est plié exactement en deux (a), le pli est bien marqué et le papier est à nouveau plié (b). On détache un petit morceau triangulaire de l'un des coins, parallèlement au second pli (c). On ouvre alors le papier de manière à former un

* N.d.tr. : En anglais : *rubber policeman.*

(a)

(b)

(c)

(d)

(e)

Charles D. Winters

(f)

Figure 2-13 Pliage et disposition d'un papier-filtre. (a) Pliez le papier exactement en deux et marquez bien le pli. (b) Pliez le papier une seconde fois. (c) Déchirez un des coins parallèlement au second pli. (d) Ouvrez la moitié non déchirée du papier de manière à former un cône. (e) Placez le cône dans l'entonnoir. (f) Humectez le cône avec de l'eau de lavage en le maintenant en place.

cône avec la moitié qui n'a pas été déchirée (d). Le cône est placé dans l'entonnoir et le second pli est renforcé (e). On termine la mise en place en humectant le cône avec de l'eau de lavage et en le tapotant *délicatement* avec un doigt (f). Il n'y a aucune occlusion d'air si le cône est installé correctement. De plus, il doit subsister une colonne ininterrompue de liquide dans la tige de l'entonnoir.

Transfert du papier et du précipité dans un creuset

Après filtration et lavage, le filtre et son contenu doivent être transférés de l'entonnoir à un creuset qui a été amené à poids constant. Le papier-filtre mouillé est très peu résistant et doit être manipulé avec précaution au cours du transfert. Le risque de déchirure est considérablement réduit si on le laisse un peu sécher avant de l'enlever de l'entonnoir.

(a) (b) (c) (d) (e)

Figure 2-14 Transfert d'un papier-filtre avec précipité d'un entonnoir à un creuset. (a) Rabattez la triple épaisseur de papier de l'autre côté de l'entonnoir. (b) Enlevez le papier-filtre de l'entonnoir et aplatissez le cône. (c) Repliez les coins vers l'intérieur. (d) Rabattez le bord supérieur de manière à enfermer le précipité dans le papier. (e) Déposez délicatement le papier plié et son contenu dans le creuset.

La **figure 2-14** illustre l'opération de transfert. La triple épaisseur de papier-filtre est tirée à travers l'entonnoir (a) de manière à aplatir le cône (b) ; les coins sont ensuite repliés vers l'intérieur (c) et le bord supérieur est rabattu (d). Enfin, le papier et son contenu sont déposés dans le creuset (e) de manière à ce que le gros du précipité se trouve au fond.

Calcination du papier-filtre

Si l'on utilise une lampe chauffante, on dépose le creuset sur une surface propre inerte, comme une toile métallique recouverte d'une feuille d'aluminium. La lampe est placée à environ 1 cm au-dessus du bord du creuset et allumée. La carbonisation s'effectue sans nécessiter plus d'attention. Ce processus est considérablement accéléré si l'on humidifie le papier avec une seule goutte de solution concentrée de nitrate d'ammonium. Le carbone résiduel est ensuite éliminé à l'aide d'un brûleur, comme on le décrit dans le paragraphe suivant.

Il faut un brûleur pour chaque creuset. Avec de l'adresse, on peut calciner plusieurs papiers filtres en même temps.

La calcination du papier-filtre à l'aide d'un brûleur nécessite beaucoup plus d'attention parce que le brûleur développe des températures beaucoup plus élevées qu'une lampe chauffante. Ainsi, il peut y avoir des pertes mécaniques de précipité si l'humidité est éliminée trop rapidement au début du chauffage ou si le papier s'enflamme. De plus, la réduction partielle de certains précipités peut résulter de leur réaction avec le carbone à la température élevée produite par la carbonisation du papier. Cette réduction constitue un problème sérieux si la réoxydation après calcination est difficile. On peut minimiser ces difficultés en plaçant le creuset comme l'indique la **figure 2-15**. La position inclinée facilite l'accès de l'air. Il faut se munir d'un couvercle propre afin d'éteindre toute flamme qui pourrait se développer.

On commence par chauffer avec une petite flamme. La température augmente progressivement au fur et à mesure de l'élimination de l'humidité, et le papier commence à se carboniser. L'intensité du chauffage est réglée en fonction de la quantité de fumée dégagée. De petites volutes sont normales. Une augmentation importante du dégagement de fumée indique que le papier est sur le point de s'embraser et que le chauffage doit être momentanément interrompu. Toute flamme doit être immédiatement éteinte à l'aide du couvercle. (Le couvercle peut se colorer en raison de la condensation de produits carbonés qui doivent être éliminés par calcination afin de contrôler l'absence de particules de précipité qui auraient pu être entraînées.) Lorsque le dégagement de fumée a cessé, on active le chauffage afin d'éliminer le carbone résiduel. Une température élevée peut être nécessaire. Cette suite d'opérations précède habituellement la calcination finale du précipité dans un four à moufle dont l'atmosphère ne peut être réductrice.

Figure 2-15 Calcination d'un précipité. Position correcte du creuset au début de la calcination.

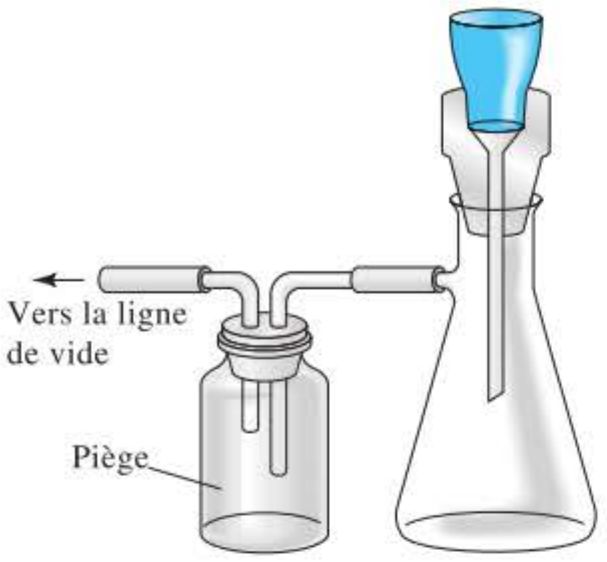


Figure 2-16 Système de filtration sous vide. Le piège isole le flacon de filtration de la canalisation de vide.

Utilisation de creusets filtrants

Lorsqu'on remplace le papier par un creuset filtrant, on utilise un système de filtration sous vide (**figure 2-16**). Un piège est intercalé entre le flacon de filtration et la canalisation de vide.

2F-4 Règles de manipulation d'objets chauds

Le respect strict des règles suivantes minimise les risques de pertes accidentelles de précipité :

1. Entraînez-vous aux manipulations non familières avant de les effectuer.
2. Ne déposez *jamais* un objet chaud directement sur une table de laboratoire, posez-le sur une toile métallique ou sur une plaque en céramique résistant à la chaleur.
3. Laissez refroidir quelque temps (sur une toile métallique ou sur une plaque en céramique) un creuset qui a été exposé à la flamme d'un brûleur ou à un four à moufle avant de le mettre dans le dessiccateur.
4. Maintenez dans un état de propreté impeccable les pinces utilisées pour manipuler les objets chauds. En particulier, ne posez pas leurs extrémités sur la table de laboratoire.

2G MESURE DU VOLUME

Dans beaucoup de méthodes analytiques, la mesure précise du volume est aussi importante que la mesure précise de la masse.

2G-1 Les unités de volume

Un **litre** vaut un décimètre cube.
Un **millilitre** vaut 10^{-3} L.

L'unité de volume est le **litre** (L) qui, par définition, vaut un décimètre cube. Le **millilitre** (mL) vaut un millième de litre (0,001 L) et s'utilise lorsque le litre constitue une unité de volume trop grande et donc peu maniable. Le microlitre (µL) vaut 10^{-6} L ou 10^{-3} mL.

2G-2 Effet de la température sur les mesures de volume

Le volume occupé par une masse donnée de liquide varie avec la température. Il en est de même pour le récipient qui contient le liquide au cours de la mesure. La plupart des instruments de mesure volumétriques sont en verre, qui présente un coefficient de dilatation assez faible. Les variations de volume d'un récipient en verre avec la température ne doivent donc pas être prises en compte dans les travaux analytiques courants.

Le coefficient de dilatation des solutions aqueuses diluées (environ 0,025%/°C) est tel qu'une variation de température de 5°C a un effet mesurable sur la fiabilité des mesures volumétriques ordinaires.

EXEMPLE 2-2

On prélève un échantillon de 40,00 mL d'une solution aqueuse à 5°C. Quel volume occupe-t-il à 20°C ?

Solution

$$V_{20°C} = V_{5°C} + 0{,}00025\ (20 - 5)\ (40{,}00) = 40{,}00 + 0{,}15 = 40{,}15\ \text{mL}$$

Les mesures volumétriques doivent être rapportées à une température de référence, souvent 20°C. La température qui règne dans la plupart des laboratoires est généralement assez proche de 20°C pour qu'il ne soit pas nécessaire d'effectuer de corrections de température sur les mesures de volumes de solutions aqueuses. Par contre, le coefficient de dilatation des liquides organiques peut être tel que des corrections soient être requises pour des écarts de température de 1°C ou même moins.

2G-3 Appareillage pour la mesure précise des volumes

La mesure précise d'un volume s'effectue à l'aide d'une **pipette**, d'une **burette** ou d'une **fiole jaugée**.

La verrerie jaugée est marquée par le fabricant pour indiquer sa méthode d'étalonnage (usuellement *Ex* pour « écoulement » et *In* pour « contenu »)* ainsi que la température à laquelle cet étalonnage correspond. Les pipettes et les burettes sont étalonnées pour délivrer les volumes indiqués, les fioles jaugées pour les contenir.

On trouve des verreries de classe A et de classe B. La verrerie de classe A est fabriquée avec le plus grand soin en verre pyrex, borosilicate ou Kimax (voir les tableaux des pages 36 et 37). La précision de la verrerie de classe B (produit économique) est environ deux fois moins bonne que celle de la classe A.

Les pipettes

Les pipettes permettent de transférer des volumes exactement connus d'un récipient à un autre. La **figure 2-17** en montre quelques exemples courants et des informations

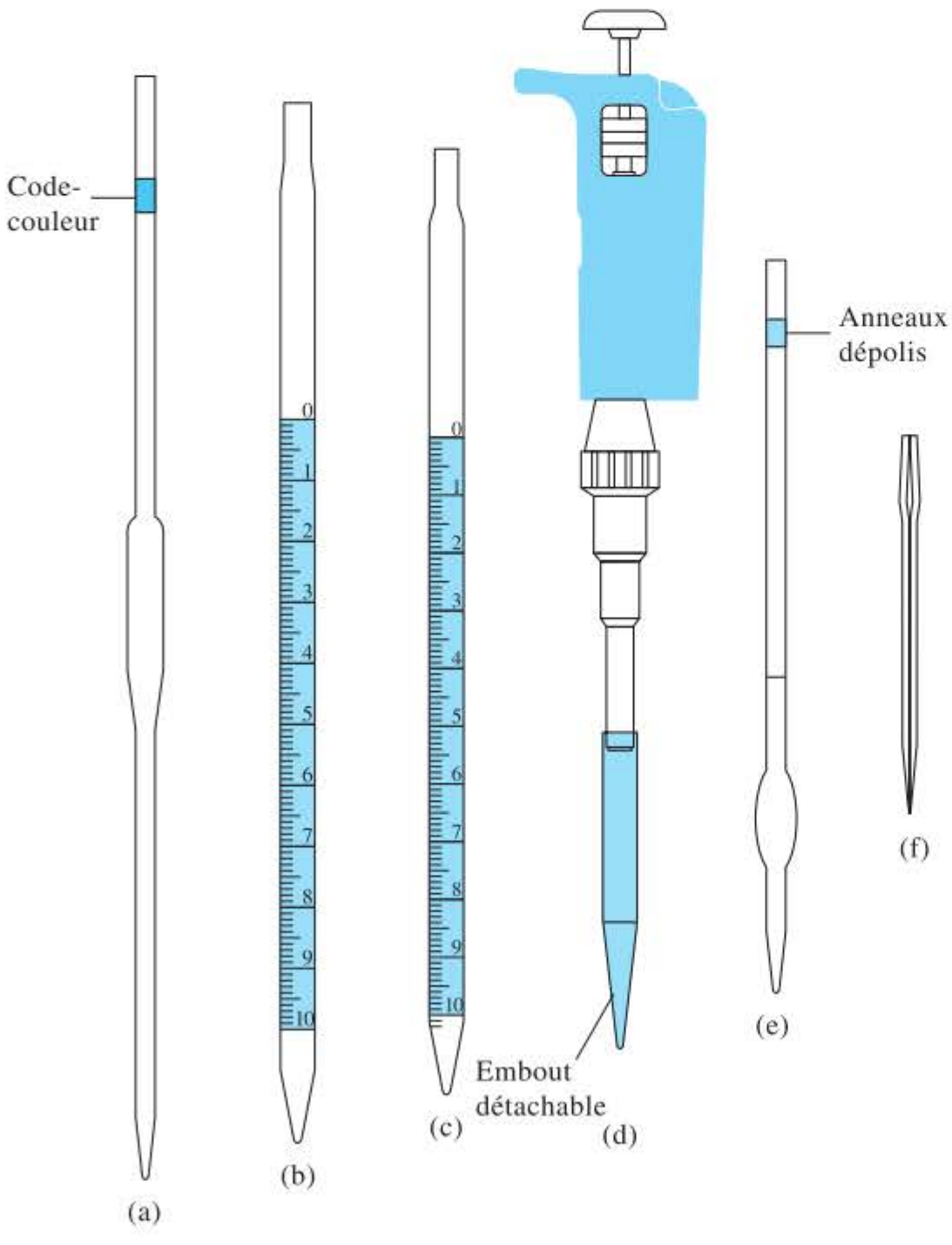


Figure 2-17 Exemples de pipettes : (a) jaugée, (b) de Mohr, (c) sérologique, (d) micropipette d'Eppendorf, (e) d'Ostwald-Folin, (f) lambda.

*N.d.tr. : En anglais : *TD* pour *to deliver* et *TC* pour *to contain*.

TABLEAU 2-2

Caractéristiques des pipettes

Nom	Type d'étalonnage*	Fonction	Capacité disponible/mL	Type d'écoulement
Jaugée	Ex	Délivre un volume fixe	1–200	Libre
Mohr	Ex	Délivre un volume variable	1–25	Jusqu'au trait inférieur
Sérologique	Ex	Délivre un volume variable	0,1–10	Dernière goutte à souffler**
Sérologique	Ex	Délivre un volume variable	0,1–10	Jusqu'au trait inférieur
Ostwald-Folin	Ex	Délivre un volume fixe	0,5–10	Dernière goutte à souffler**
Lambda	In	Contient un volume fixe	0,001–2	Lavé avec un solvant approprié
Lambda	Ex	Délivre un volume fixe	0,001–2	Dernière goutte à souffler**
Eppendorf	Ex	Délivre un volume fixe ou variable	0,001–1	Embout vidé par déplacement d'air

* *Ex* pour « écoulement » et *In* pour « contenu ».

** Un anneau dépoli situé près de l'embout des pipettes récentes indique qu'il faut souffler la dernière goutte.

relatives à leur utilisation sont données dans le **tableau 2-2**. Une **pipette jaugée** (figure 2-17a) délivre un seul volume fixe compris entre 0,5 et 200 mL. Beaucoup de ces pipettes portent un code-couleur de volume, afin de faciliter leur identification. Les **pipettes graduées** (figures 2-17b et c) sont étalonnées de manière à permettre de délivrer tout volume jusqu'à leur capacité maximale qui est comprise entre 0,1 mL et 25 mL.

Toutes les pipettes jaugées et graduées sont d'abord remplies jusqu'au trait, mais la manière d'effectuer le transfert dépend du type de pipette. En raison des forces attractives entre le verre et la plupart des liquides, un petit volume de liquide est toujours retenu dans la pointe de la pipette. Ce liquide résiduel ne doit pas être expulsé des pipettes jaugées, ni de certaines pipettes graduées ; il ne doit être évacué par soufflage que pour certains types de pipettes (voir tableau 2-2).

Les micropipettes manuelles d'Eppendorf (figures 2-17d et **2-18a**) délivrent des volumes contrôlables de liquide de l'ordre du microlitre. Dans ces pipettes, un volume d'air connu et ajustable est expulsé du cône détachable en plastique en enfonçant jusqu'à un premier arrêt un bouton-poussoir situé au sommet de la pipette. Ce bouton agit sur un piston, actionné par un ressort de rappel, qui chasse l'air de la pipette. Le volume d'air déplacé peut être modifié en réglant le micromètre digital situé sur le corps du dispositif. L'embout en plastique est plongé dans le liquide à délivrer et la pression sur le bouton est relâchée, ce qui entraîne le remplissage par le liquide. L'embout est alors placé contre la paroi du récipient récepteur et le bouton-poussoir est à nouveau enfoncé jusqu'au premier arrêt. Après une seconde, le bouton-poussoir est enfoncé jusqu'au deuxième cran, ce qui purge complètement la pipette. Le domaine des volumes et la précision des pipettes courantes sont donnés dans la marge. L'exactitude et la précision des pipettes automatiques dépendent un peu de la dextérité et de l'expérience de l'utilisateur et doivent donc être étalonnées avant toute étude approfondie.

Beaucoup de pipettes *automatiques* permettent de délivrer un volume donné de manière répétitive. De plus, il existe des micropipettes à moteur, contrôlées par ordinateur (**figure 2-18b**), qui peuvent être programmées pour s'utiliser comme pipettes, comme distributeurs de volumes multiples, comme burettes ou comme systèmes de dilution d'échantillons. Il suffit d'encoder le volume désiré, et le liquide est délivré par un piston commandé par un moteur. Les volumes maximaux sont compris entre 10 µL et 20 mL.

Tolérances des pipettes de classe A

Capacité /mL	Tolérances /mL
0,5	± 0,006
1	± 0,006
2	± 0,006
5	± 0,01
10	± 0,02
20	± 0,03
25	± 0,03
50	± 0,05
100	± 0,08

Capacité et précision de quelques micropipettes d'Eppendorf

Volume /µL	Écart-type
1–20	<0,04 @ 2 µL
	<0,06 @ 20 µL
10–100	<0,10 @ 15 µL
	<0,15 @ 100 µL
20–200	<0,15 @ 25 µL
	<0,30 @ 200 µL
100–1000	<0,6 @ 250 µL
	<1,3 @ 1000 µL
500–5000	<3 @ 1,0 mL
	<8 @ 5,0 mL

Charles D. Winters

(a)

Mettler-Toledo, Inc

(b)

Figure 2-18 (a) Pipette automatique à volume variable de 100 à 1000 µL. Pour 100 µL, l'exactitude est de 3% et la précision de 0,6%. Pour 1000 µL, l'exactitude est de 0,3% et la précision de 0,2%. Comme on le voit, le volume est ajusté à l'aide d'une roulette. Le volume indiqué est de 525 µL. (b) Pipette portable à moteur fonctionnant sur pile contrôlée par ordinateur.

Les burettes

Tout comme les pipettes graduées, les burettes permettent de délivrer n'importe quel volume inférieur ou égal à leur capacité maximale. La précision d'une burette dépend du volume délivré.

Une burette est constituée d'un tube calibré qui contient la solution titrante et d'un dispositif de contrôle de l'écoulement de la solution. Le type de vanne mise en œuvre constitue la principale différence entre les diverses burettes. La vanne la plus simple est constituée d'une bille de verre qui bloque le petit tuyau de caoutchouc qui relie la burette à son embout (voir **figure 2-19a**) ; l'écoulement du liquide ne se produit que lorsqu'on déforme le tuyau par pincement.

L'étanchéité d'une burette munie d'un robinet en verre est assurée par le graissage des surfaces en verre dépoli de la carotte du robinet et de son siège. Certaines solutions, notamment les bases, peuvent entraîner à la longue le blocage du robinet ; un rinçage soigneux est donc nécessaire après chaque utilisation. Au cours des dernières décennies, la plupart des burettes ont des robinets en téflon qui sont insensibles à la plupart des réactifs courants et qui ne doivent pas être graissés (voir **figure 2-19b**).

Les fioles jaugées

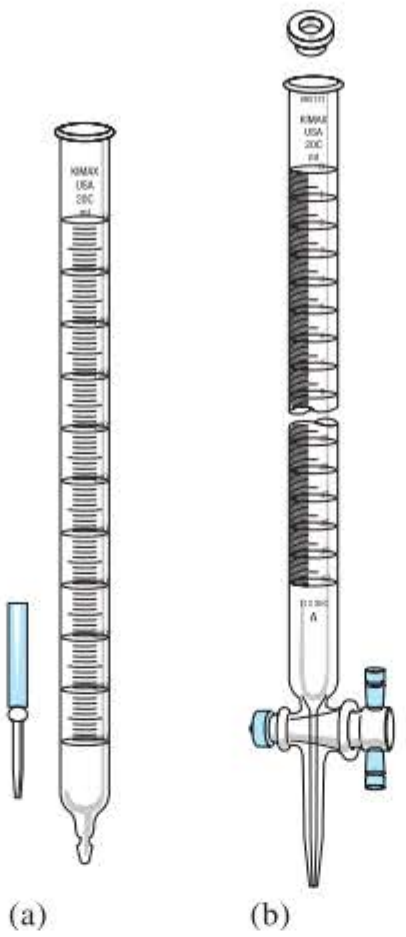
Les fioles jaugées (voir **figure 2-20**) ont des capacités comprises entre 5 mL et 5 L et sont usuellement étalonnées *pour contenir* un volume spécifié lorsqu'elles sont remplies jusqu'au trait gravé sur leur col. Elles sont utilisées pour préparer les solutions étalons et pour amener des échantillons à volume fixe avant d'en prélever des prises à l'aide d'une pipette. Certaines fioles sont également étalonnées *pour délivrer* un volume connu et sont aisément reconnaissables par la présence de deux traits gravés sur le col. Si l'on désire délivrer le volume indiqué, on remplit la fiole jusqu'au trait supérieur.

Tolérances des burettes de classe A

Volume /mL	Tolérances /mL
5	± 0,01
10	± 0,02
25	± 0,03
50	± 0,05
100	± 0,20

Tolérances des fioles jaugées de classe A

Capacité /mL	Tolérances /mL
5	± 0,02
10	± 0,02
25	± 0,03
50	± 0,05
100	± 0,08
250	± 0,12
500	± 0,20
1000	± 0,30
2000	± 0,50



(a) (b)

Figure 2-19 Burettes :
(a) vanne à pince,
(b) robinet en téflon.

Charles D. Winters

Figure 2-20 Fioles jaugées.

2G-4 Utilisation du matériel jaugé

Les traits indiquant le volume sont gravés par le fabricant sur le matériel jaugé propre. Un degré de propreté identique est requis au laboratoire afin que ces traits correspondent au volume indiqué. Un film continu de liquide ne se forme que sur une surface de verre propre. La saleté ou la graisse entraînent la rupture de ce film, donc, la présence de gouttelettes est l'indication certaine d'une surface qui n'est pas propre.

Nettoyage

Un bref trempage dans une solution chaude de détergent suffit généralement à éliminer la graisse et la saleté responsables de la rupture du film d'eau. Il faut éviter un trempage prolongé, car une zone ou un anneau de dépôt peuvent se former à l'interface air/détergent. Cet anneau, d'élimination difficile, peut amorcer la rupture du film de solution, ce qui empêche toute utilisation correcte de la verrerie.

Après nettoyage, il faut rincer la verrerie à fond à l'eau de ville, puis avec trois ou quatre portions d'eau distillée. Il est rarement nécessaire de sécher la verrerie jaugée.

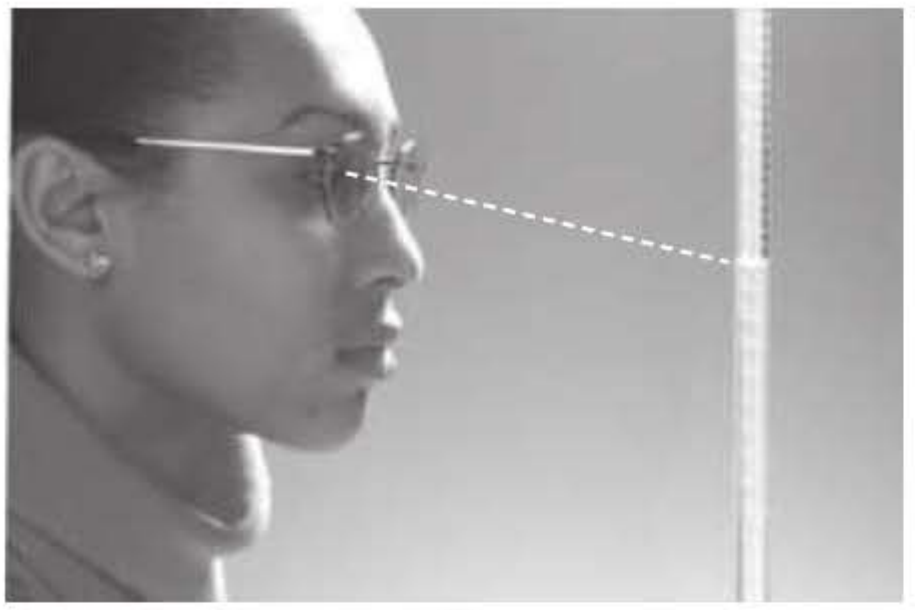
L'erreur de parallaxe

Un **ménisque** est la surface courbe d'un liquide en contact avec l'atmosphère.

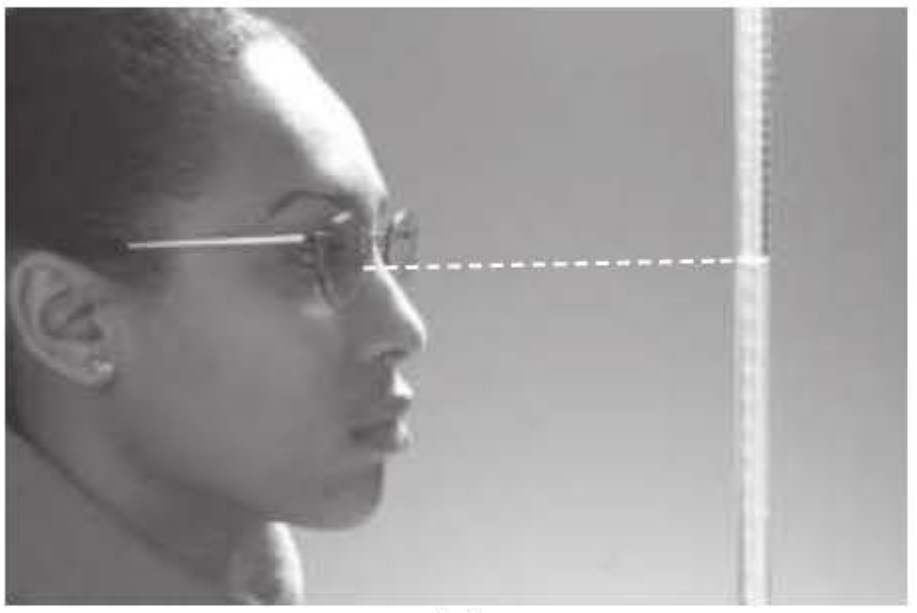
L'**erreur de parallaxe** est le déplacement apparent d'un index ou du niveau d'un liquide lorsque l'observateur change de position. Elle se produit lorsqu'on vise l'objet sous un angle autre que l'angle droit.

La surface supérieure d'un liquide enfermé dans un tube étroit présente une courbure appelée **ménisque**. On utilise généralement la partie inférieure du ménisque comme point de repère lors de l'étalonnage et de l'utilisation de la verrerie jaugée. Ce minimum peut être repéré plus exactement si l'on place une carte opaque ou un morceau de papier derrière les graduations.

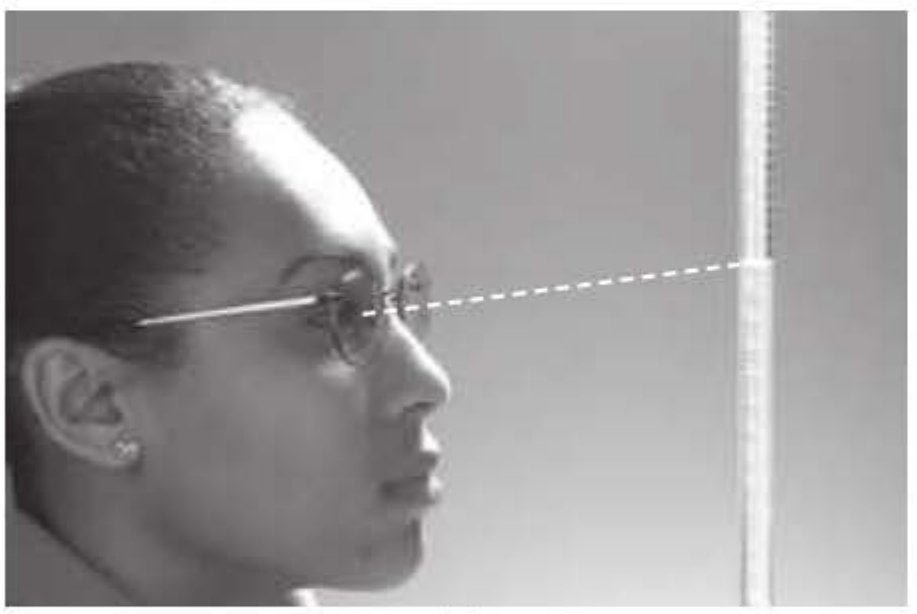
Lorsqu'on lit un volume, l'œil doit se trouver au niveau de la surface du liquide afin d'éviter l'erreur de **parallaxe** : le volume semble plus petit que sa valeur réelle si le ménisque est regardé d'en haut, et plus grand s'il est visé par le bas (voir **figure 2-21**).


(a)

(b)


(c)

(d)


(e)

(f)

Figure 2-21 Lecture d'une burette. (a) L'axe de lecture est *au-dessus* de la perpendiculaire à la burette et la valeur lue (b) est de 12,58 mL. (c) L'axe de lecture *se confond avec* la perpendiculaire à la burette et la valeur lue (d) est de 12,62 mL. (e) L'axe de lecture est *en dessous* de la perpendiculaire à la burette et la valeur lue (f) est de 12,67 mL. Pour éviter l'erreur de parallaxe, l'œil doit être au niveau du ménisque, comme en (c) et (d).

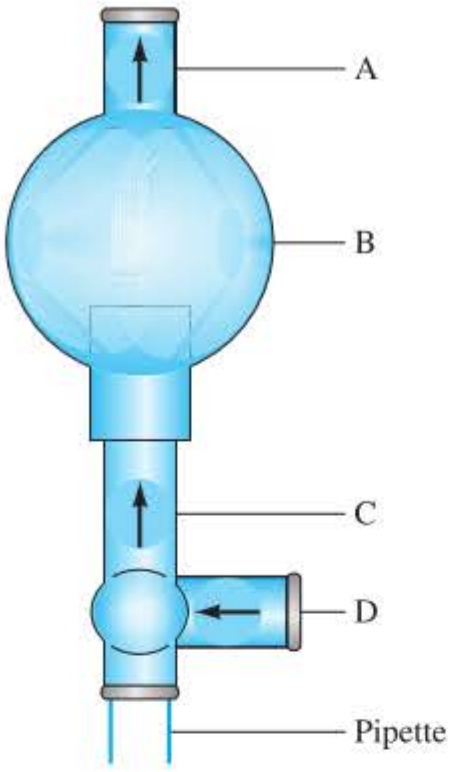
2G-5 Règles d'utilisation d'une pipette

Les règles suivantes s'appliquent spécifiquement aux pipettes jaugées, mais peuvent être adaptées à d'autres modèles.

Le liquide est aspiré dans la pipette par application d'un léger vide. *N'aspirez jamais avec la bouche en raison du risque d'absorption accidentelle du liquide à prélever.* Utilisez plutôt une poire (comme celle que l'on montre en haut de la page suivante) ou l'un des systèmes vendus dans le commerce.

Nettoyage

Aspirez une solution de détergent jusqu'à 2 à 3 cm au-dessus du trait de la pipette. Laissez s'écouler cette solution et ensuite rincez plusieurs fois la pipette à l'eau de ville. Vérifiez l'absence de rupture du film liquide et, si nécessaire, répétez cette partie



On trouve dans le commerce de nombreux ustensiles pour remplir les pipettes et les vider de leur liquide. Le dispositif représenté ici est proposé par un grand nombre de fournisseurs et de fabricants. Appelée initialement Propipette®, cette **poire à pipeter** est un ustensile très pratique, constitué d'un bulbe en caoutchouc (B) connecté à trois petits morceaux de tube. Chacun de ces segments renferme une petite bille (A, C, D), chimiquement inerte, qui fait office de valve permettant à l'air de circuler, habituellement dans le sens indiqué par les flèches. On peut ouvrir ces valves en les pinçant entre le pouce et l'index. Pour commencer l'opération de pipetage, on enfonce légèrement l'embout de la pipette dans le bas de la poire, on ouvre la valve A et on comprime la poire B pour en chasser l'air. Ensuite on ferme la valve A, on ouvre la valve C afin d'aspirer le liquide dans la pipette jusqu'au niveau désiré et on ferme la valve C. On ajuste alors le niveau du liquide dans la pipette par l'ouverture contrôlée de la valve D, et enfin le liquide est transféré par l'ouverture complète de la valve D.

du cycle de lavage. Enfin, remplissez la pipette d'eau distillée à environ un tiers de sa capacité et faites-la soigneusement tourner sur elle-même de manière à mouiller toute sa surface intérieure. Répétez ce rinçage au moins deux fois.

Mesure d'une prise

Une **prise** (un **prélèvement**) est une fraction mesurée du volume d'un échantillon liquide.

Avant de l'utiliser, vérifiez que la pipette soit propre et sèche à l'extérieur. Aspirez un petit volume de l'échantillon liquide dans la pipette (**figure 2-22a**) et mouillez-en soigneusement toute la surface intérieure (**figure 2-22b**). Répétez *au moins* deux fois cette opération. Ensuite remplissez soigneusement la pipette jusqu'à un niveau légèrement supérieur à son trait. Vérifiez l'absence de bulles dans le liquide ou de mousse à sa surface. Amenez la pointe de la pipette contre la paroi du récipient en verre comme le montre la **figure 2-22c** (*pas* dans le récipient dans lequel on va transférer la prise), et laissez s'écouler lentement le liquide jusqu'à ce que le bas du ménisque coïncide exactement avec le trait de jauge (**figure 2-22d**). Enlevez la pipette de la fiole jaugée, inclinez-la jusqu'à ce que le liquide y rentre légèrement, et essuyez la pointe avec un mouchoir en papier comme le montre la **figure 2-22e**. Introduisez alors l'extrémité de la pipette dans le récipient récepteur et laissez le liquide s'écouler le long de la paroi interne du récipient (**figure 2-22f**). Après l'écoulement, maintenez la pointe en contact avec la paroi pendant au moins dix secondes (**figure 2-22g, h**). Enfin, retirez la pipette avec un mouvement de rotation pour enlever le liquide adhérent à la pointe. *Le petit volume restant à l'intérieur de la pointe d'une pipette jaugée ne doit jamais être soufflé ni rincé dans la fiole réceptrice.* Rincez soigneusement la pipette après utilisation.

2G-6 Règles d'utilisation d'une burette

Avant qu'une burette soit mise en service, elle doit être rigoureusement propre, et sa vanne doit être étanche.

Nettoyage

Nettoyez soigneusement le tube de la burette avec du détergent et un goupillon. Rincez soigneusement à l'eau de ville et ensuite à l'eau distillée. Vérifiez l'intégrité du film liquide. Répétez le traitement si nécessaire.

Graissage d'un robinet en verre

Éliminez soigneusement toute trace de graisse résiduelle de la carotte en verre et de son siège à l'aide d'une serviette en papier, et séchez complètement les deux parties. Graissez légèrement la carotte en évitant la zone adjacente à la lumière. Placez la carotte dans le

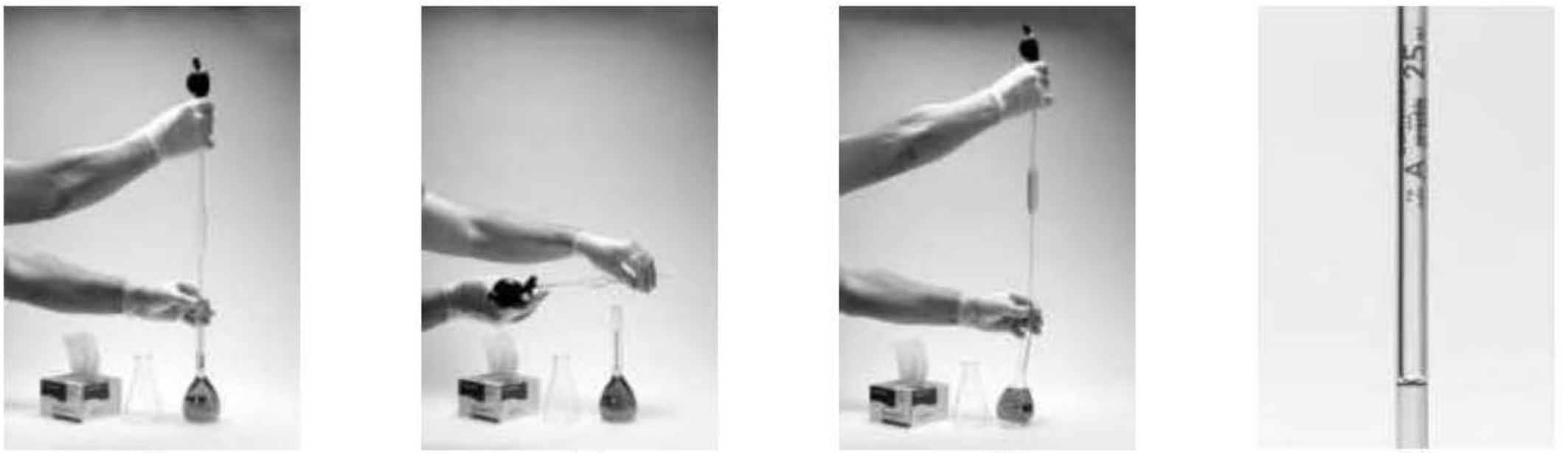


Figure 2-22 Étapes de transfert d'une prise. (a) Aspirez une petite quantité de liquide dans la pipette et (b) mouillez l'intérieur de la surface de verre en inclinant la pipette et en la faisant tourner sur elle-même. Répétez cette opération encore deux fois. Ensuite remplissez soigneusement la pipette jusqu'à un niveau légèrement supérieur au trait. Tout en maintenant la pointe de la pipette contre la paroi interne de la fiole jaugée (c), laissez descendre le niveau du liquide jusqu'à ce que le bas du ménisque soit tangent au trait gravé sur la pipette (d). Enlevez la pipette de la fiole jaugée, inclinez-la jusqu'à ce que le liquide remonte légèrement dans la pipette (e) et, comme sur la photo, essuyez l'extérieur avec un mouchoir en papier. Ensuite, en tenant la pointe de la pipette contre la paroi interne de la fiole jaugée (f), laissez le liquide s'écouler dans le flacon récepteur jusqu'à ce qu'il reste un peu de liquide dans la pointe et qu'une goutte y reste accrochée. Finalement, inclinez légèrement le flacon (g) en maintenant la pointe en contact avec la paroi interne du flacon (h). Après cette opération, il reste une petite quantité de liquide dans la pipette. *Laissez ce liquide dans la pipette*. Les pipettes sont étalonnées en tenant compte du volume de liquide qui reste dans la pointe.

siège et faites-la tourner plusieurs fois en exerçant une légère pression. Le graissage est correct si (1) la surface de contact entre la carotte et son siège est quasi transparente, (2) le robinet est étanche et (3) la graisse n'a pas envahi l'embout de la burette.

Notes

1. Les films de graisse insensibles à l'action de la solution de nettoyage peuvent s'éliminer à l'aide de solvants organiques, tels que l'acétone ou des alcools. Un tel traitement doit être suivi d'un lavage minutieux à l'aide de détergent. L'utilisation de graisses à base de silicone n'est pas recommandé : la contamination qu'elle peut entraîner est difficile, voire impossible, à éliminer.
2. Si l'écoulement du liquide n'est pas entravé, la présence de graisse dans l'embout de la burette ne pose pas de problème. Son élimination s'effectue le plus facilement à l'aide de solvants organiques. Pour remédier à une obstruction qui se formerait au cours d'un titrage, on peut chauffer *prudemment* la pointe avec la flamme d'une allumette.
3. Avant d'utiliser une burette que l'on vient de remonter, il est conseillé de contrôler son étanchéité. Il suffit de la remplir d'eau et de vérifier que la lecture du volume ne varie pas au cours du temps.

❮ La lecture d'une burette s'estime à ± 0,01 mL.

Charles D. Winters

Figure 2-23 Méthode recommandée pour manipuler le robinet d'une burette.

Remplissage

Vérifiez si le robinet est fermé. Versez 5 à 10 mL de la solution titrante et faites tourner lentement la burette sur elle-même afin d'en mouiller complètement l'intérieur. Laissez s'écouler le liquide par l'embout. *Répétez cette opération au moins deux fois*. Remplissez ensuite la burette jusqu'au-dessus du trait zéro. Éliminez les bulles d'air contenues dans l'embout en actionnant rapidement le robinet et en faisant s'écouler de petites quantités de solution. Enfin, amenez le niveau du liquide en face du trait zéro ou légèrement en dessous. Attendez (≈ 1 min) que le drainage soit terminé et lisez le volume initial à ± 0,01 mL.

Titrage

La **figure 2-23** illustre la méthode conseillée pour manipuler le robinet. Si vous posez la main comme on le montre, toute action sur le robinet le maintient dans son siège. Vérifiez si la pointe de la burette se situe bien à l'intérieur du flacon de titrage, et ajoutez le titrant par fractions d'environ 1 mL. Faites tourner (ou agitez) continuellement afin d'assurer un mélange efficace. Réduisez les volumes ajoutés au fur et à mesure de l'avancement du titrage ; ajoutez la solution titrante goutte à goutte au voisinage immédiat du point de fin de titrage (note 2). Lorsqu'il ne manque plus que quelques gouttes pour l'atteindre, rincez les parois du récipient (note 3). Attendez (au moins 30 secondes) que le liquide titrant soit drainé le long de la paroi interne de la burette avant de terminer le titrage. Notez le volume final à ± 0,01 mL.

Notes

1. Lorsqu'ils ne sont pas habitués à un titrage particulier, de nombreux expérimentateurs préparent un échantillon supplémentaire. Aucun soin particulier n'est apporté à son titrage qui a pour buts de montrer le point de fin de titrage et de fournir une estimation approximative du volume de solution titrante requis. Le sacrifice délibéré de cet échantillon entraîne souvent un gain de temps global.
2. On peut effectuer des ajouts inférieurs à une goutte en formant une amorce de goutte à la pointe de la burette et en l'amenant au contact de la paroi de la fiole. Cette goutte partielle est alors mélangée au liquide comme indiqué dans la note 3.
3. Au lieu d'être rincée à la fin du titrage, la fiole peut être inclinée et tournée de manière à ce que le cœur de la solution récolte toutes les gouttes qui adhèrent à sa paroi interne.

2G-7 Règles d'utilisation d'une fiole jaugée

Avant d'être mises en service, les fioles jaugées doivent être lavées avec du détergent et soigneusement rincées. Ce n'est que très rarement qu'on doit les sécher. Toutefois, si cela s'avère nécessaire, la meilleure méthode de séchage consiste à retourner la fiole. L'insertion d'un tube de verre connecté à la ligne de vide accélère le séchage.

Pesée directe dans une fiole jaugée

La préparation directe d'une solution étalon implique l'introduction d'une masse connue de soluté dans une fiole jaugée. Utilisez un entonnoir à poudre pour minimiser le risque de pertes de solide au cours du transfert. Rincez soigneusement l'entonnoir et recueillez les eaux de lavage dans la fiole.

Cette procédure ne convient pas s'il faut chauffer pour dissoudre le soluté. Dans ce cas, pesez le solide dans un bécher, ajoutez du solvant, chauffez jusqu'à dissolution du soluté et ramenez la solution à la température ambiante. Transvasez quantitativement cette solution dans la fiole jaugée, comme le décrit le paragraphe suivant.

Transvasement quantitatif d'un liquide dans une fiole jaugée

Le soluté doit être complètement dissous *avant* de porter le solvant au trait.

Introduisez un entonnoir dans le col de la fiole jaugée, et utilisez une baguette en verre pour diriger l'écoulement du liquide du bécher dans l'entonnoir. À l'aide de la baguette en verre, recueillez la dernière goutte de liquide du bec verseur du bécher. Rincez la baguette en verre et l'intérieur du bécher à l'eau distillée et transvasez les eaux de lavage dans la fiole jaugée comme précédemment. Répétez le rinçage *au moins* deux fois.

Mise au trait

Après transvasement du soluté, remplissez à moitié la fiole jaugée et agitez son contenu afin d'accélérer la dissolution. Rajoutez du solvant et mélangez bien. Amenez le niveau du liquide presque au trait et laissez se terminer le drainage (≈ 1 min). Utilisez alors un compte-gouttes pour l'addition finale du solvant jusqu'au trait (voir note). Bouchez soigneusement la fiole et renversez-la plusieurs fois afin d'obtenir un mélange homogène. Transvasez son contenu dans un flacon de stockage sec ou rincé à l'aide de plusieurs petits volumes de solution prélevés de la fiole.

Note

Si, comme cela arrive parfois, le niveau du liquide dépasse accidentellement le trait, on peut néanmoins utiliser la solution en tenant compte du volume en excès. Marquez le niveau atteint par le ménisque. Après avoir vidé la fiole pour récupérer son contenu, remplissez-la avec de l'eau jusqu'à son trait de jauge. Utilisez ensuite une burette pour déterminer le volume supplémentaire requis pour atteindre la marque. Ce volume doit être ajouté au volume nominal de la fiole lors du calcul de la concentration de la solution.

2H ÉTALONNAGE DU MATÉRIEL JAUGÉ

On étalonne la verrerie jaugée en mesurant la masse d'un liquide (généralement de l'eau distillée ou désionisée) de masse volumique et de température connues qui est contenu dans (ou délivré par) le récipient considéré. Lorsqu'on effectue un étalonnage, il faut tenir compte de la poussée d'Archimède (paragraphe 2D-4) car la masse volumique de l'eau est très différente de celle des poids.

Les calculs associés à l'étalonnage sont relativement chronophages, mais peuvent être automatisés à l'aide d'une feuille de calcul et ne nécessiteront que le temps d'entrer les données. On applique d'abord la correction de poussée d'Archimède aux données brutes de pesée à l'aide de l'équation 2-1. Ensuite, on obtient le volume du récipient à la température d'étalonnage (T) en divisant la masse corrigée par la masse volumique du liquide à cette température. Enfin, on ramène ce volume à la température de 20°C, comme dans l'exemple 2-2.

Le **tableau 2-3** facilite les calculs d'étalonnage. Les corrections de poussée d'Archimède par rapport à des poids en acier inoxydable ou en laiton (la différence entre leurs masses volumiques est assez faible pour pouvoir être négligée) ainsi que les corrections dues aux variations de volume de l'eau et des récipients en verre ont été introduites dans ces données. En multipliant par le facteur approprié du tableau 2-3, on convertit la masse d'eau à la température T en (1) son volume à cette température ou (2) son volume à 20°C.

EXEMPLE 2-3

Une pipette de 25,0 mL délivre 24,976 g d'eau pesée à 25°C par rapport à des poids en acier inoxydable. Utilisez les données du tableau 2-3 pour calculer le volume délivré par cette pipette à 25°C et le volume si le pesée s'effectue à 20°C.

Solution

$$\text{À } 25°\text{C} : \quad V = 24{,}976 \text{ g} \times 1{,}0040 \text{ mL/g} = 25{,}08 \text{ mL}$$
$$\text{À } 20°\text{C} : \quad V = 24{,}976 \text{ g} \times 1{,}0037 \text{ mL/g} = 25{,}07 \text{ mL}$$

2H-1 Règles générales pour l'étalonnage

Avant d'être étalonnée, toute la verrerie jaugée doit être minutieusement débarrassée de toute zone de rupture du film liquide. Il ne faut pas sécher les burettes ni les pipettes, mais les fioles jaugées doivent être soigneusement drainées et séchées à température ambiante. L'eau utilisée pour l'étalonnage doit être en équilibre thermique avec le milieu

TABLEAU 2-3

Volume occupé par 1,000 g d'eau pesé dans l'air à l'aide de poids en acier inoxydable*

	Volume/mL	
Température, T/°C	À T	Corrigé à 20°C
10	1,0013	1,0016
11	1,0014	1,0016
12	1,0015	1,0017
13	1,0016	1,0018
14	1,0018	1,0019
15	1,0019	1,0020
16	1,0021	1,0022
17	1,0022	1,0023
18	1,0024	1,0025
19	1,0026	1,0026
20	1,0028	1,0028
21	1,0030	1,0030
22	1,0033	1,0032
23	1,0035	1,0034
24	1,0037	1,0036
25	1,0040	1,0037
26	1,0043	1,0041
27	1,0045	1,0043
28	1,0048	1,0046
29	1,0051	1,0048
30	1,0054	1,0052

* On a tenu compte des corrections dues à la poussée d'Archimède (poids en acier inoxydable) et à la variation de volume du récipient.

environnant. Cette condition se réalise le mieux en préparant l'eau à l'avance, en notant sa température à des intervalles fréquents et en attendant qu'elle ne change plus.

Bien qu'on puisse utiliser une balance analytique pour l'étalonnage, les pesées au milligramme près sont généralement suffisantes, sauf dans le cas de très petits volumes. Il est donc conseillé d'utiliser une balance à plateau supérieur plutôt qu'une balance analytique. On peut utiliser des pèse-filtres ou de petites fioles coniques bien bouchées comme récepteurs du liquide d'étalonnage.

Étalonnage d'une pipette jaugée

Déterminez au milligramme près la masse du flacon récepteur vide et bouché. À l'aide de la pipette, transvasez-y son volume nominal d'eau amené à l'équilibre thermique, pesez le récipient avec son contenu (à nouveau au milligramme près), et calculez la masse d'eau délivrée à partir de la différence entre les deux masses. À l'aide du tableau 2-3, calculez le volume délivré. Répétez l'étalonnage plusieurs fois et calculez la valeur moyenne du volume délivré et son écart-type.

Étalonnage d'une burette

Remplissez la burette avec de l'eau amenée à l'équilibre thermique et vérifiez qu'aucune bulle d'air n'est piégée dans la pointe. Attendez environ 1 minute pour le drainage et ensuite abaissez le niveau du liquide pour amener le bas du ménisque en face de la graduation 0,00 mL. Touchez la pointe avec la paroi d'un bécher pour enlever toute eau en excès. Attendez 10 minutes et vérifiez le volume. Si le robinet est étanche, il ne doit pas y avoir de modification perceptible. Pendant ce temps, pesez (au milligramme près) une fiole conique de 125 mL munie d'un bouchon en caoutchouc.

Après avoir vérifié l'étanchéité du robinet, transférez lentement (à $\approx$ 10 mL/min) environ 10 mL d'eau dans la fiole conique. Amenez la pointe en contact avec la paroi

de la fiole. Après 1 minute, notez le volume apparemment délivré. Pesez la fiole et son contenu au milligramme près ; la différence entre cette masse et la valeur initiale donne la masse d'eau délivrée. Utilisez le tableau 2-3 pour convertir cette masse en volume réel. Soustrayez le volume apparent du volume réel. Cette différence est la correction qui doit être appliquée au volume apparent pour obtenir le volume réel. Remplissez à nouveau la burette et répétez l'étalonnage jusqu'à l'obtention d'un accord à ± 0,02 mL.

En recommençant à partir du trait zéro, répétez l'étalonnage en délivrant cette fois 20 mL dans le récepteur. Contrôlez la burette à des intervalles de 10 mL sur tout son volume. Établissez le graphique des corrections à appliquer en fonction du volume délivré. La correction associée à tout intervalle peut être déterminée à partir de ce graphique.

Étalonnage d'une fiole jaugée

Pesez la fiole propre et sèche au milligramme près. Remplissez-la jusqu'au trait avec de l'eau à l'équilibre thermique et repesez. Calculez le volume contenu à l'aide du tableau 2-3.

Étalonnage d'une fiole jaugée à l'aide d'une pipette

L'étalonnage d'une fiole jaugée à l'aide d'une pipette fournit une excellente méthode pour diviser un échantillon en plusieurs prises. Ces règles se rapportent à une pipette de 50 mL et une fiole jaugée de 500 mL. D'autres combinaisons peuvent également convenir.

À l'aide d'une pipette, transvasez dix prises de 50 mL dans une fiole jaugée sèche de 500 mL. Marquez d'un trait indélébile la position du ménisque. La dilution jusqu'au trait de la fiole permet, en recourant à la même pipette, de délivrer une prise exactement égale au dixième du volume de solution contenu dans la fiole. Il est évidemment nécessaire de recommencer cet étalonnage si l'on utilise une autre pipette.

2I LE CAHIER DE LABORATOIRE

Un cahier de laboratoire est essentiel pour consigner les mesures et les observations relatives à une analyse. Ce cahier doit être relié et ses pages doivent être numérotées (à la main si nécessaire) avant d'y noter les données.

Les premières pages doivent être réservées pour une table des matières qui est mise à jour au fur et à mesure de la suite des manipulations.

2I-1 Comment tenir un cahier de laboratoire

1. *Consignez directement à l'encre toutes les données et les observations*. Il est souhaitable que le cahier soit net, mais pas au point de s'astreindre à recopier des données à partir d'une feuille de papier ou d'un autre cahier. Le risque de commettre des erreurs dans la retranscription de données cruciales, et dès lors de gâcher l'expérience, est inacceptable.
2. Intitulez toutes les données ou les séries de données. Une série de valeurs de pesées pour un ensemble de creusets vides devrait porter comme titre « masses de creusets vides » (ou quelque chose d'analogue), et la masse de chaque creuset devrait être identifiée par la lettre ou le chiffre utilisé pour marquer le creuset.
3. Datez chaque page du cahier de laboratoire au fur et à mesure de son utilisation.
4. N'essayez *jamais* d'effacer ou de raturer une entrée incorrecte. Barrez-la plutôt d'un trait horizontal et notez la valeur correcte au plus près. Ne surchargez pas les chiffres incorrects. Avec le temps, il peut devenir impossible de distinguer la valeur correcte de celle qui ne l'est pas.
5. N'arrachez *jamais* de page du cahier de laboratoire. Barrez d'une diagonale toute page qui doit être écartée. Indiquez-en brièvement la raison.

❮ Attention, vous ne pouvez écarter un résultat expérimental *que si vous êtes certain d'avoir fait une erreur expérimentale*. C'est pourquoi vous devez soigneusement noter au fur et à mesure dans votre cahier de laboratoire toutes les circonstances liées à vos observations expérimentales.

❮ On ne doit jamais effacer une note consignée dans un cahier de laboratoire, mais plutôt la barrer.

2I-2 Présentation du cahier de laboratoire

L'assistant devrait être consulté au sujet de la présentation du cahier de laboratoire.[9] Dans la convention usuelle, on note les données et les observations dans leur ordre d'arrivée sur des pages consécutives. L'analyse complète est alors résumée sur la double page suivante (les pages de gauche et de droite se faisant face). Comme le montre la **figure 2-24**, la première de ces deux pages devrait contenir les informations suivantes :

1. L'objet de l'expérience (« Dosage gravimétrique du chlorure »).
2. Un bref résumé des principes sur lesquels l'analyse est basée.
3. Un résumé complet des données pondérales, volumétriques et/ou instrumentales nécessaires pour calculer les résultats.
4. Une estimation de la meilleure valeur de l'ensemble et une indication de sa précision.

La deuxième page devrait contenir les informations suivantes :

1. Les équations des principales réactions impliquées dans l'analyse.
2. Une équation montrant comment les résultats ont été calculés.
3. Un résumé des observations qui justifient la validité d'un résultat particulier ou de l'ensemble de l'analyse. *Toutes ces observations doivent avoir été notées dans le cahier de laboratoire au moment même où elles ont été effectuées.*

2J LA SÉCURITÉ AU LABORATOIRE

Travailler dans un laboratoire de chimie comporte toujours un certain risque : des accidents peuvent survenir et ils surviennent. Le respect strict des règles suivantes contribuera à la prévention (ou à la diminution des effets) de ces accidents :

1. Avant de commencer à travailler dans un laboratoire, localisez où se trouvent le dispositif de lavage des yeux, la couverture anti-feu, la douche et l'extincteur les plus proches. Apprenez à vous servir correctement de cet équipement et n'hésitez pas à l'utiliser en cas de besoin.
2. ***Portez en permanence des lunettes de protection.*** Le risque de blessures sérieuses et peut-être permanentes aux yeux oblige les étudiants, les assistants et les visiteurs à se protéger efficacement. Des lunettes de protection doivent être distribuées avant l'entrée au laboratoire et doivent être portées constamment jusqu'au moment du départ. Des personnes occupées à des tâches aussi inoffensives que de calculer ou d'écrire ont été victimes de sérieuses blessures aux yeux. Ces accidents arrivent usuellement parce que quelqu'un d'autre perd le contrôle de son expérience. Les verres correctifs ne sont pas un substitut de protection adéquat approuvé par l'*Office of Safety and Health Administration* (*OSHA*). On ne peut *jamais* porter de lentilles de contact au laboratoire parce que les fumées peuvent réagir avec elles et provoquer des lésions oculaires.
3. La plupart des produits chimiques utilisés au laboratoire sont toxiques, certains sont très toxiques, et d'autres, tels que les solutions concentrées d'acides et de bases, sont très corrosifs. Évitez tout contact entre ces liquides et la peau. Au cas où un tel contact se produirait, lavez *immédiatement* la zone atteinte à grande eau. Si on renverse un liquide corrosif sur des vêtements, enlevez-les immédiatement. La rapidité est capitale et la pudeur ne doit pas entrer en ligne de compte.
4. N'effectuez *JAMAIS* d'expérience non autorisée. Une telle activité est un motif de renvoi dans de nombreuses institutions.

---

[9] Voir également Howard M. Kanare, *Writing the Laboratory Notebook.* Washington, DC: The American Chemical Society, 1985.

08

Gravimetric Determination of Chloride

The chloride in a soluble sample was precipitated as AgCl and weighed as such.

Sample masses	1	2	3
Mass bottle plus sample, g	27.6115	27.2185	26.8105
-less bottle, g	27.2185	26.8105	26.4517
mass sample, g	0.3930	0.4080	0.3588
Crucible masses, empty	~~20.7925~~	~~22.8311~~	~~21.2488~~
	20.7926	22.8311	~~21.2482~~
			21.2483
Crucible masses, with AgCl, g	~~21.4294~~	~~23.4920~~	~~21.8324~~
	~~21.4297~~	~~23.4914~~	21.8323
	21.4296	23.4915	
Mass of AgCl, g	0.6370	0.6604	0.5840
Percent Cl -	40.10	40.04	40.27
Average percent Cl -		40.12	
Relative standard deviation	3.0 parts per thousand		
Date Started			1-10-12
Date Completed			1-16-12

Figure 2-24 Page de données d'un cahier de laboratoire.

5. Ne travaillez jamais seul au laboratoire ; assurez-vous qu'il y a toujours quelqu'un à portée de voix.
6. N'apportez jamais de nourriture ni de boisson au laboratoire. Ne buvez *JAMAIS* dans la verrerie de laboratoire. Ne fumez *JAMAIS* au laboratoire.
7. Utilisez toujours une poire ou un dispositif analogue pour aspirer les liquides dans les pipettes ; n'utilisez *JAMAIS* votre bouche à cet effet.
8. Portez des chaussures couvrantes (pas de sandales). Si vous avez des cheveux longs, attachez-les. On peut exiger le port d'une blouse ou d'un tablier de laboratoire qui assure une certaine protection.
9. Soyez extrêmement prudent en touchant des objets qui ont été chauffés, car rien ne ressemble plus à du verre froid que du verre brûlant.
10. Rodez toujours à la flamme les extrémités des tubes de verre qui viennent d'être coupés. N'essayez *JAMAIS* d'introduire de force un tube de verre dans le trou d'un bouchon. Veillez plutôt à ce que le tube et le trou soient mouillés avec de l'eau savonneuse. Protégez vos mains avec plusieurs couches de protection lorsque vous introduisez du verre dans un bouchon.
11. Utilisez les hottes lorsqu'il y a risque de dégagement de gaz toxiques ou délétères. Soyez prudents en testant les odeurs. Utilisez votre main pour amener vers votre nez les vapeurs qui se forment au-dessus des récipients.
12. Avertissez immédiatement votre assistant en cas d'accident.
13. Éliminez les solutions et les produits chimiques en respectant les instructions. Il est illégal de rejeter à l'évier des solutions contenant des ions de métaux lourds ou des liquides organiques. Des dispositions particulières doivent être prises pour l'évacuation de ces liquides.

CHAPITRE 3

Utilisation des feuilles de calcul en chimie analytique

Stephen Ausmus/US Department of Agriculture

L'ordinateur individuel (le PC) a révolutionné la plupart des aspects de notre vie, de la gestion de nos finances, à l'aide de logiciels tels que Quicken, à la communication avec nos proches, nos amis et nos collègues avec Mozilla Thunderbird et Microsoft® Outlook. Les physico-chimistes utilisent des applications telles que Gaussian, GAMESS et MPQCC pour effectuer des calculs quantiques. Les biochimistes et les chimistes organiciens emploient des programmes de mécanique moléculaire comme Spartan pour construire des molécules et étudier leurs propriétés, et les chimistes inorganiciens utilisent ChemDraw pour visualiser des molécules. Certains logiciels pluridisciplinaires sont employés dans une large gamme de domaines. En chimie analytique et dans beaucoup d'autres domaines scientifiques, les feuilles de calcul permettent de conserver, d'analyser et d'organiser des données numériques et textuelles. Microsoft® Excel est un exemple de ce type de logiciel.

La révolution informatique a procuré un grand nombre d'outils utiles pour les étudiants, les chimistes, les biologistes et beaucoup d'autres scientifiques. L'un des meilleurs exemples de ces applications est la feuille de calcul qui est polyvalente, puissante et facile à utiliser. Les feuilles de calcul sont employées pour la conservation de données, les calculs mathématiques, les analyses statistiques, les mises en graphique, les ajustements de courbes, les analyses financières, la gestion de bases de données et bien d'autres tâches limitées seulement par notre imagination. Les programmes actuels des feuilles de calcul possèdent un grand nombre de fonctions intégrées permettant d'effectuer le traitement des données de chimie analytique. Dans cet ouvrage, on présente des exemples illustrant certains de ces traitements et les feuilles de calcul permettant de les effectuer. On utilise Microsoft® Excel 2010 ou 2007 pour ces exemples et ces exercices à cause de la popularité de ce logiciel et de sa grande disponibilité. On suppose que, sauf indication contraire, Excel est configuré par défaut lors de la livraison par le fabricant. Vous trouverez beaucoup d'exemples supplémentaires, des explications plus détaillées de la méthodologie des feuilles de calcul ainsi que des traitements détaillés de quelques théories de chimie analytique dans l'ouvrage Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry, 2e éd.[1]

Dans ce chapitre, on présente quelques opérations d'initiation aux feuilles de calcul, comme introduire du texte et des données, formater des cellules et effectuer plusieurs calculs utiles. Dans des chapitres ultérieurs, on étudie comment manipuler et afficher de grandes quantités de données à l'aide des fonctions numériques, statistiques et graphiques intégrées dans Excel.

---

[1] Pour plus d'informations sur l'utilisation des feuilles de calcul en chimie, voir S.R. Crouch et F.J. Holler, *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*, 2e éd., Belmont, CA : Brooks/Cole 2014.

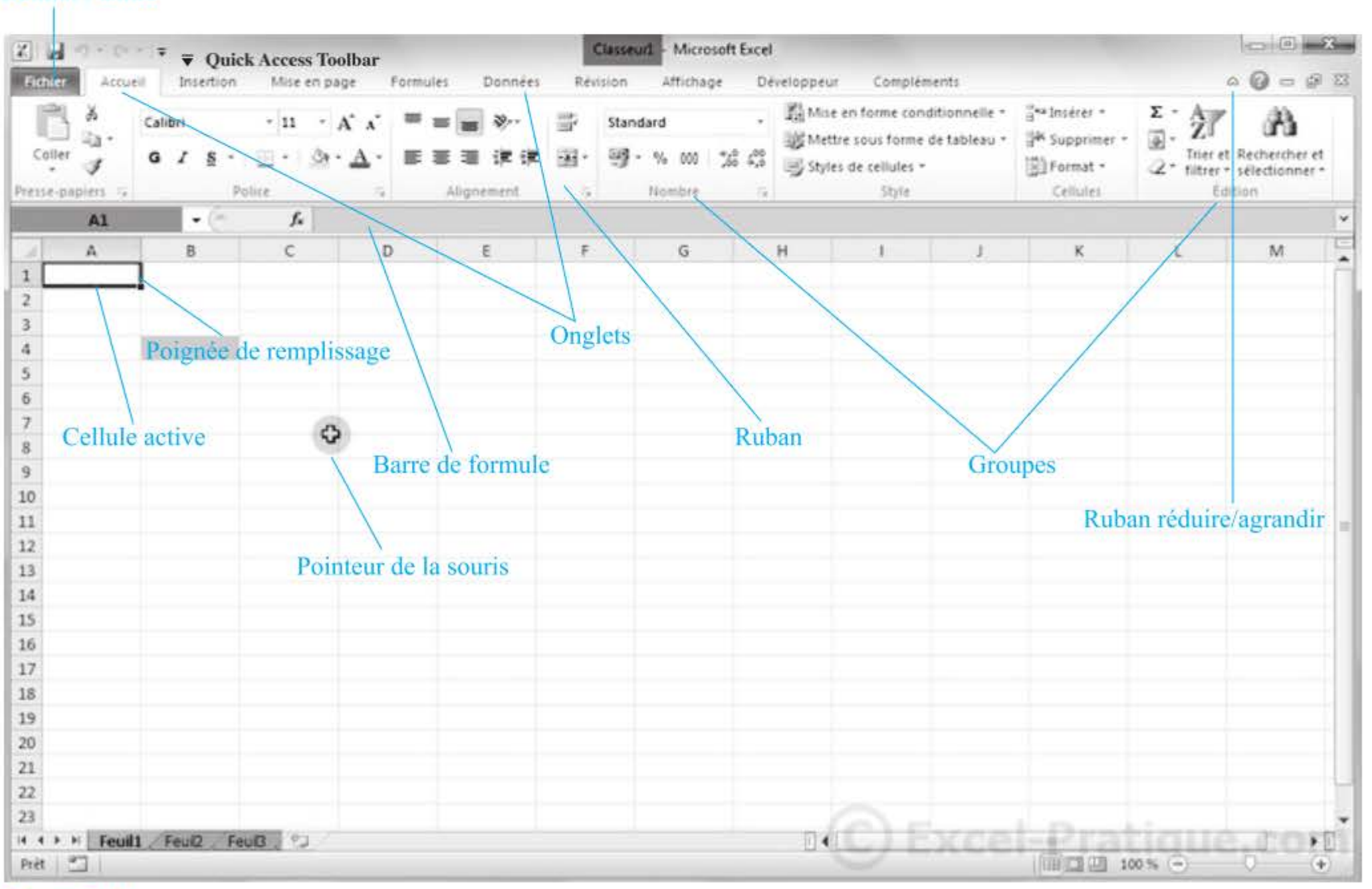
3A COMMENT CONSERVER LES DONNÉES ET FAIRE LES CALCULS

Nous croyons que l'on apprend mieux en faisant les choses qu'en lisant comment il faut les faire. Bien que les concepteurs de logiciels aient réalisé de grands progrès dans la production des manuels accompagnant leurs produits, il est vrai que, si l'on en sait assez pour comprendre le mode d'emploi d'un logiciel, on n'a plus besoin du manuel. Avec ceci à l'esprit, nous avons conçu une série d'exercices sur feuille de calcul dans le domaine de la chimie analytique. Nous ne présentons les instructions et la syntaxe que si elles sont nécessaires pour une tâche particulière, aussi, pour des informations plus détaillées, consultez les écrans d'aide d'Excel ou la documentation de votre logiciel. L'aide est disponible en un clic de souris en cliquant sur l'icône **Aide** dans le coin supérieur droit de l'écran Excel ou en appuyant sur la touche **F1**. Dans les deux cas s'ouvre une nouvelle fenêtre qui permet de taper des questions et d'obtenir de l'aide en rapport avec le contexte.

3A-1 Pour commencer

Dans cet ouvrage, on suppose que vous connaissez *Windows*™. Si vous avez besoin d'aide, consultez le guide Windows *Getting Started* (Guide de démarrage) ou utilisez la fonction d'aide disponible en ligne. Pour démarrer Excel, faites un double clic sur l'icône Excel, représentée dans la marge, ou utilisez le bouton **Démarrer** et cliquez sur **Démarrer/Programmes/Microsoft Office/Microsoft Excel 2010** (ou 2007 si vous avez cette version) dans la barre d'outils. La fenêtre représentée sur la **figure 3-1** apparaît alors sur votre écran.

Les versions d'Excel antérieures à Excel 2007 comprenaient des menus tels que **Fichier, Edition, Affichage, Insertion, Format** et **Outils**. Les menus et les barres d'outils ont été entièrement supprimés d'Excel 2007 et 2010 et remplacés par les



Excel screen captures are used courtesy of Microsoft Corporation.

Figure 3-1 Fenêtre d'ouverture de Microsoft d'Excel. Notez la localisation du bouton Fichier, de la barre d'outils d'accès rapide, de la cellule active et du pointeur de la souris.

rubans, un motif à deux dimensions d'icônes et de mots. Chaque onglet, tel que **Accueil, Insertion, Mise en page, Formules, Données, Révision** et **Affichage,** fait apparaître un autre ruban avec son propre ensemble d'icônes et de descriptions. Bien que le ruban occupe de l'espace, il peut être réduit en cliquant sur la flèche de réduction du ruban, en tapant **`Ctrl+F1`**, ou en cliquant à droite n'importe où sur le ruban puis en sélectionnant **Réduire le ruban** sur la liste qui apparaît. Afin de maximiser l'espace de travail, on conseille de travailler avec le ruban réduit. Excel 2007 ne possède pas le bouton **Fichier**. En lieu et place, on trouve des commandes telles que **Enregistrer, Imprimer, Ouvrir, Fermer** et **Envoyer** sous le bouton **Office** à gauche du bouton **Accueil**.

Sous le ruban à la figure 3-1, la **feuille de calcul** est constituée d'une grille de **cellules** disposées en lignes et en colonnes. Les lignes sont numérotées 1, 2, 3, etc. et les colonnes portent des lettres A, B, C, etc.. Chaque cellule possède une position unique spécifiée par son adresse. Par exemple, l'adresse A1 correspond à la **cellule active** qui est entourée par un contour foncé sur la figure 3-1. L'adresse de la cellule active est toujours affichée dans la cellule située dans la **barre de formule** au-dessus de la première colonne de la feuille de calcul. Vous pouvez vérifier cet affichage de la cellule active en cliquant sur diverses cellules de la feuille de calcul. Un **classeur Excel** est un ensemble de feuilles de calcul dont on peut disposer en cliquant sur les onglets inférieurs Feuille 1, Feuille 2, etc. On utilise souvent le terme **tableur** en référence à la feuille de calcul.

3A-2 Calcul d'une masse molaire

On commence par élaborer une feuille de calcul pour calculer la masse molaire de l'acide sulfurique. Cela permet d'apprendre comment entrer un texte et des nombres, comment formater le texte et les données, comment entrer une formule et comment documenter la feuille de calcul.

Entrée de texte et de données dans la feuille de calcul

Les cellules peuvent contenir du texte, des nombres ou des formules. On commence en tapant du texte dans la feuille de calcul. Cliquez sur A1 et tapez **`Masse molaire de l'acide sulfurique`** suivi de la touche Enter **`[↵]`**. C'est le titre de la feuille de calcul. Notez que maintenant la cellule active est A2. Dans cette cellule, tapez **`MA H [↵]`** pour symboliser la masse atomique de l'hydrogène. En A3, tapez **`MA S [↵]`** et en A4 **`MA O [↵]`**. Dans la cellule A6, tapez **`Acide sulfurique[↵]`**. Dans la cellule B2 à droite du titre **`MA H`**, entrez la masse atomique de l'hydrogène 1,00794. De même, dans la cellule B3, entrez la masse atomique du soufre 32,066 et, dans la cellule B4, entrez la masse atomique de l'oxygène 15,9994. Quand vous tapez, les données que vous introduisez apparaissent dans la barre de formule. En cas d'erreur de frappe, utilisez la souris pour cliquer sur la barre de formule et effectuez les corrections nécessaires. Formatez le titre de votre tableur en gras de manière à le distinguer facilement du reste. Pour cela, cliquez sur la cellule A1. Dans la barre de formule, surlignez le titre en faisant glisser la souris sur les mots **`Masse molaire de l'acide sulfurique`**. Cliquez sur le bouton Gras (voir dans la marge) dans le groupe de polices sur l'onglet principal. Cette action fait apparaître le titre en gras.

G

Entrée d'une équation

Dans la cellule B6, on va entrer la formule qu'Excel doit utiliser pour calculer la masse molaire de l'acide sulfurique. Tapez ceci dans la cellule B6 :

```
=2*B2+B3+4*B4 [↵]
```

Les formules d'Excel commencent toujours par un signe égal **`[=]`**.

Cette expression s'appelle une **formule**. Dans Excel, les formules commencent par un signe égal **`[=]`** suivi de l'expression numérique. Cette formule calcule la masse molaire de H_2SO_4 en faisant la somme de 2 fois la masse atomique de l'hydrogène

(cellule B2), la masse atomique du soufre (cellule B3) et 4 fois la masse atomique de l'oxygène (cellule B4). Le résultat se voit sur la **figure 3-2**.

Notez sur la figure 3-2 qu'Excel affiche la masse molaire de l'acide sulfurique avec 5 décimales. Dans le chapitre 6, une étude des chiffres significatifs montre que cette masse molaire ne doit s'exprimer qu'avec 3 décimales parce que la masse molaire du soufre n'en a pas plus. Il est donc préférable d'indiquer 98,079 pour la masse molaire de H_2SO_4. Pour modifier le nombre de décimales, cliquez sur la cellule B6 ; sur la barre de menu, cliquez sur Format, puis sur Cellule dans le menu déroulant. La cellule de format que montre la **figure 3-3** apparaît alors sur l'écran.

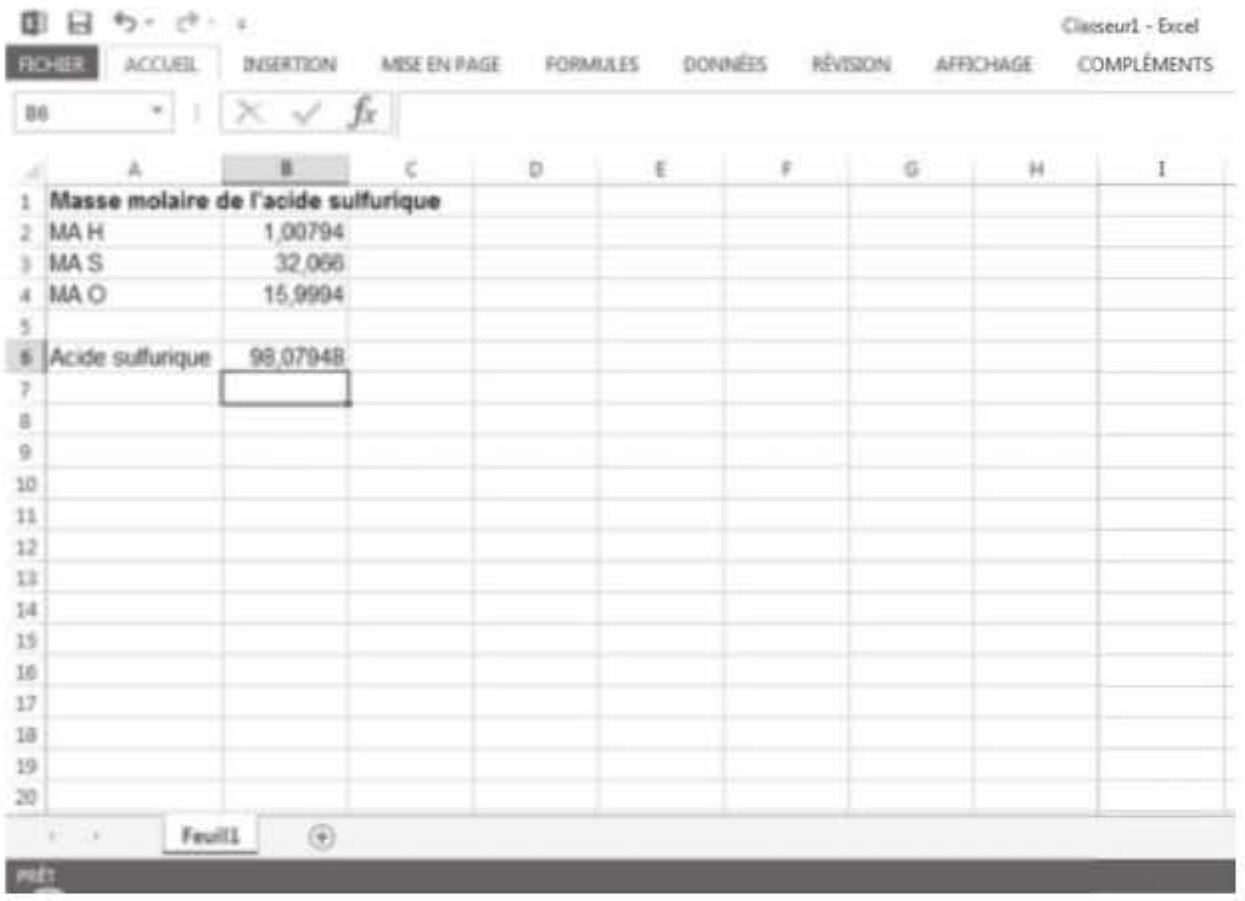


Figure 3-2 Tableur Excel pour calculer la masse molaire de l'acide sulfurique.

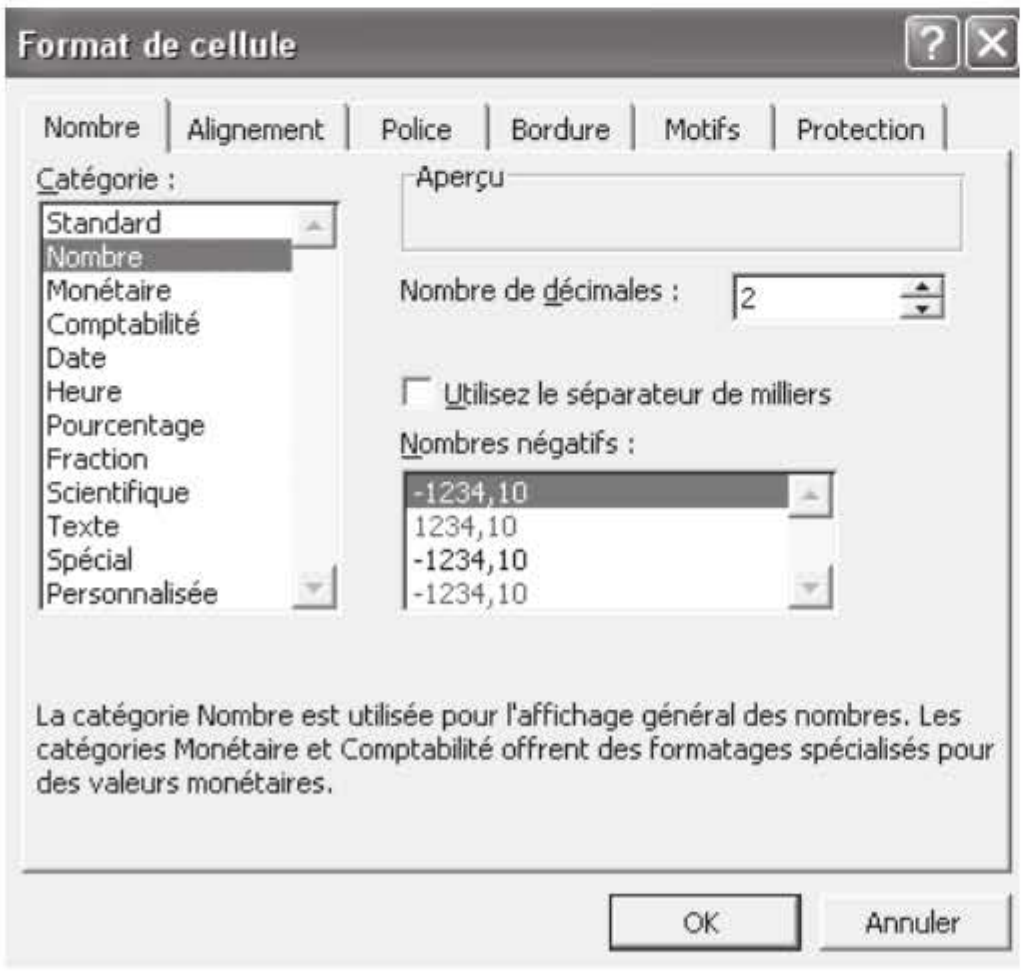


Figure 3-3 Fenêtre de format de cellule.

Sélectionnez l'onglet **Nombre** et ensuite **Nombre** dans la liste. Dans la boîte **Nombre de décimales**, sélectionnez ou tapez 3. Cliquez sur OK. La cellule B6 devrait maintenant afficher 98,079 Notez qu'on voit le résultat du changement du nombre de décimales dans l'encart d'affichage de la fenêtre de formatage de cellule. On peut aussi augmenter ou diminuer le nombre de décimales en cliquant le bouton **Ajouter une décimale** ou **Réduire les décimales** dans le groupe **Nombre** dans le ruban **Accueil** (voir en marge).

Documentation de la feuille de calcul

Puisque normalement les résultats du tableur ne contiennent pas d'équation et n'indiquent pas quelles cellules contiennent les données, il convient d'établir une documentation de ce qui a été fait. Il y a plusieurs schémas de documentation différents, mais nous proposons une méthode simple. Activez la cellule A9 et tapez `Documentation[↵]`. Mettez les caractères de cette cellule en gras. Les cellules B2 à B4 contiennent les valeurs entrées par l'utilisateur, donc, dans la cellule A10, entrez `Cellules B2:B4=entrées utilisateur[↵]`. Les deux points entre B2 et B4 impliquent une séquence ; ainsi, B2:B4 signifie une séquence de cellules de B2 à B4.

Dans la cellule A11, tapez

```
Cellule B6=2*B2+B3+4*B4[↵].
```

On peut faire apparaître toutes les formules d'une feuille de calcul en appuyant sur la touche de contrôle (**Ctrl**) tout en appuyant et en relâchant la touche **accent grave**. Relâchez la touche **Ctrl**. Pour retourner au résultat du calcul, répétez l'opération **Ctrl+`**.

Le tableur doit maintenant ressembler à la **figure 3-4**. Cette documentation indique les données entrées par l'utilisateur et montre la formule entrée dans la cellule B6 pour calculer la masse molaire de l'acide sulfurique. Le plus souvent, on reconnaît facilement les cellules qui contiennent des données entrées par l'utilisateur. Par conséquent, la partie documentation ne contiendra que des formules.

Au besoin, on peut sauvegarder le fichier sur le disque dur en cliquant sur **Fichier** (**Office** sous Excel 2007) et en sélectionnant **Enregistrer sous.** On peut enregistrer sous la forme d'un classeur Excel et sous différents formats y compris un format compatible avec Excel 97-2003. Sélectionnez **Classeur Excel** et introduisez une position et un nom de fichier tel que **massemolaire.** Excel attribuera automatiquement une extension **.xlsx** au nom du fichier de sorte que le nom du fichier apparaîtra comme **massemolaire.xlsx.** Si l'on choisit d'enregistrer le fichier dans un format compatible avec Excel 97-2003, une extension **.xls** sera ajoutée au fichier.

3B EXEMPLES PLUS COMPLEXES

Excel peut s'utiliser pour des opérations beaucoup plus complexes comme des fonctions numériques, statistiques et graphiques. Quelques-unes de ces opérations sont illustrées dans ce chapitre.

	A	B	C
1	**Masse molaire de l'acide sulfurique**		
2	MA H	1,00794	
3	MA S	32,066	
4	MA O	15,9994	
5			
6	Acide sulfurique	98,079	
7			
8			
9	**Documentation**		
10	Cellules B2:B4=entrées utilisateur		
11	Cellule B6=2*B2+B3+4*B4		

Figure 3-4 Feuille de calcul finale pour calculer la masse molaire de l'acide sulfurique comprenant de la documentation. Notez que, pour plus de clarté, on n'a pas reproduit le ruban Excel ni la barre de formule.

3B-1 Exemple d'un cahier de laboratoire

Dans l'exemple suivant, on utilise Excel pour effectuer les opérations illustrées sur la figure 2-24 pour le dosage gravimétrique du chlorure. Dans cet exemple, on apprend à modifier la largeur des colonnes, à remplir des cellules avec la poignée de remplissage et à effectuer des calculs plus complexes.

Insertion du texte dans la feuille de calcul

Cliquez sur la cellule A1 et tapez le titre de la feuille de calcul **`Dosage gravimétrique du chlorure`** suivi de la touche Enter **`[↵]`**. Continuez à taper le texte dans les cellules de la colonne A comme ci-dessous.

`Masse du flacon avec échantillon / g[↵]`

`Masse du flacon sans échantillon / g[↵]`

`Masse de l'échantillon / g[↵]`

`[↵]`

`Masse du creuset avec AgCl / g[↵]`

`Masse du creuset vide / g[↵]`

`Masse d'AgCl / g[↵]`

`[↵]`

`% chlorure[↵]`

Après introduction du texte, le tableur doit apparaître comme le montre la **figure 3-5**.

Modification de la largeur d'une colonne

Notez que les titres que vous avez tapés dans la colonne A sont plus larges que la colonne. On peut modifier la largeur de la colonne en plaçant le pointeur de la souris en tête de colonne à la limite entre les colonnes A et B, comme sur la **figure 3-6 gauche**, et en faisant glisser la ligne vers la droite jusqu'à ce que la totalité du texte apparaisse dans la colonne, comme sur la **figure 3-6 droite**.

	A	B	C	D
1	**Dosage gravimétrique du chlorure**			
2	Échantillons			
3	Masse du flacon avec échantillon / g			
4	Masse du flacon sans échantillon / g			
5	Masse de l'échantillon / g			
6				
7	Masse du creuset avec AgCl / g			
8	Masse du creuset vide / g			
9	Masse d'AgCl / g			
10				
11	% chlorure			

Figure 3-5 Aspect de la feuille de calcul après introduction du texte.

	A	B	C	D
1	**Dosage gravimétrique du chlorure**			
2	Échantillons			
3	Masse du flacon avec échantillon / g			
4	Masse du flacon sans échantillon / g			
5	Masse de l'échantillon / g			
6				
7	Masse du creuset avec AgCl / g			
8	Masse du creuset vide / g			
9	Masse d'AgCl / g			
10				
11	% chlorure			
12				

	A	B	C
1	**Dosage gravimétrique du chlorure**		
2	Échantillons		
3	Masse du flacon avec échantillon / g		
4	Masse du flacon sans échantillon / g		
5	Masse de l'échantillon / g		
6			
7	Masse du creuset avec AgCl / g		
8	Masse du creuset vide / g		
9	Masse d'AgCl / g		
10			
11	% chlorure		
12			

Figure 3-6 Modification de la largeur d'une colonne. À gauche : placer le pointeur de la souris sur la limite entre les colonnes A et B et faire glisser vers la droite jusqu'à la position montrée à droite.

Insertion des nombres dans la feuille de calcul

Pour introduire des données numériques dans la feuille de calcul, cliquez sur la cellule B2 et tapez

```
1[↵]
```

```
27,6115[↵]
```

```
27,2185[↵]
```

Notez qu'Excel ne fait pas de différence entre les minuscules et les majuscules pour caractériser les cellules dans une formule. Excel les traite toutes comme des majuscules.

Pour trouver la masse de l'échantillon dans la cellule B5, on doit calculer la différence entre les données des cellules B3 et B4, donc on tape

```
=b3-b4[↵]
```

Continuez à introduire les données des échantillons 2 et 3 jusqu'à ce que la feuille de calcul soit comme la **figure 3-7**.

	A	B	C	D
1	**Dosage gravimétrique du chlorure**			
2	Échantillons	1	2	3
3	Masse du flacon avec échantillon / g	27,6115	27,2185	26,8105
4	Masse du flacon sans échantillon / g	27,2185	26,8105	26,4517
5	Masse de l'échantillon / g	0,393		
6				
7	Masse du creuset avec AgCl / g			
8	Masse du creuset vide / g			
9	Masse d'AgCl / g			
10				
11	% chlorure			

Figure 3-7 Introduction de données pour le dosage gravimétrique du chlorure.

Remplissage des cellules à l'aide de la poignée de remplissage

Les formules pour les cellules C5 et D5 sont identiques à la formule de la cellule B5, à l'exception des cellules de référence des données. Dans la cellule C5, on veut calculer la différence entre les contenus des cellules C3 et C4, et dans la cellule D5, la différence entre D3 et D4. On pourrait taper les formules dans les cellules C5 et D5 comme on l'a fait pour la cellule B5, mais Excel fournit un moyen facile de dupliquer des formules tout en modifiant automatiquement les références des cellules aux valeurs appropriées. Pour dupliquer une formule dans des cellules adjacentes à une formule existante, il suffit de cliquer sur la cellule contenant la formule, la cellule B5 dans cet exemple, de cliquer ensuite sur la poignée de remplissage (voir figure 3-1) et de tirer le coin du rectangle vers la droite pour englober les cellules dans lesquelles on veut dupliquer la formule. Essayez maintenant. Cliquez sur la cellule B5, cliquez sur la poignée de remplissage et tirez vers la droite pour remplir les cellules C5 et D5. Lorsque vous relâchez la souris, la feuille de calcul doit être semblable à la **figure 3-8**. Cliquez à présent sur la cellule B5 et regardez la formule affichée dans la barre de formule. Comparez cette formule avec celles des cellules C5 et D5. Les références de cellule qui changent s'appellent des **références relatives**.

Les références de cellule relatives changent lorsqu'on copie une formule dans une autre cellule. Sauf instructions particulières, Excel crée des références relatives par défaut.

Introduisez les données dans les rangées 7 et 8 comme sur la **figure 3-9**. Ensuite, cliquez sur la cellule B9 et tapez la formule suivante :

```
=b7-b8 [↵]
```

La poignée de remplissage permet de copier le contenu d'une cellule dans d'autres cellules, horizontalement ou verticalement (mais pas les deux à la fois). Cliquez simplement sur la poignée de remplissage de la cellule choisie jusqu'à la dernière cellule dans laquelle vous voulez copier la cellule d'origine.

	A	B	C	D
1	**Dosage gravimétrique du chlorure**			
2	Échantillons	1	2	3
3	Masse du flacon avec échantillon / g	27,6115	27,2185	26,8105
4	Masse du flacon sans échantillon / g	27,2185	26,8105	26,4517
5	Masse de l'échantillon / g	0,393	0,408	0,3588

Figure 3-8 Utilisation de la poignée de remplissage pour copier des formules dans des cellules adjacentes d'une feuille de calcul. Dans cet exemple, on a cliqué sur la cellule B5, puis sur la poignée de remplissage, et tiré le rectangle vers la droite pour remplir les cellules C5 et D5. Les formules des cellules B5, C5 et D5 sont identiques, mais les références des cellules dans les formules se rapportent respectivement aux données des colonnes B, C et D.

	A	B	C	D
1	**Dosage gravimétrique du chlorure**			
2	Échantillons	1	2	3
3	Masse du flacon avec échantillon / g	27,6115	27,2185	26,8105
4	Masse du flacon sans échantillon / g	27,2185	26,8105	26,4517
5	Masse de l'échantillon / g	0,393	0,408	0,3588
6				
7	Masse du creuset avec AgCl / g	21,4296	23,4915	21,8323
8	Masse du creuset vide / g	20,7926	22,8311	21,2483
9	Masse d'AgCl / g			
10				
11	% chlorure			

Figure 3-9 Entrée des données dans le tableur, pour préparer le calcul de la masse de chlorure d'argent sec dans chaque creuset.

Cliquez à nouveau sur la cellule B9, cliquez sur la poignée de remplissage, et tirez vers les colonnes C et D pour copier la formule dans les cellules C9 et D9. La masse de chlorure d'argent sera alors calculée pour les trois creusets.

Résolution de calculs complexes avec Excel

Comme on le verra dans le chapitre 12, l'équation permettant de calculer le % de chlorure dans chaque échantillons est

$$\%\ \text{chlorure} = \frac{\dfrac{\text{masse AgCl}}{\text{masse molaire AgCl}} \times \text{masse molaire Cl}}{\text{masse échantillon}} \times 100\%$$

$$= \frac{\dfrac{\text{masse AgCl}}{143{,}321\ \text{g/mol}} \times 35{,}4527\ \text{g/mol}}{\text{masse échantillon}} \times 100\%$$

Il faut maintenant traduire cette équation en une formule Excel et la taper dans la cellule B11 sous la forme suivante :

```
=B9*35,4527*100/143,321/B5[↵]
```

Après avoir tapé la formule, cliquez sur la cellule B11 et tirez la poignée de remplissage pour copier la formule dans les cellules C11 et D11. Les pourcentages de chlorure des échantillons 2 et 3 devraient apparaître dans le tableur, comme sur la **figure 3-10**.

Documentation de la feuille de calcul

Puisque les calculs sont terminés, on peut compléter la feuille de calcul. Dans la cellule A13, tapez **`Documentation[↵]`**. Les cellules B2 à D4 et B7 à D8 contiennent des valeurs entrées par l'utilisateur. Dans la cellule A14, tapez **`Cellules B2:D4 et B7:D8=entrées utilisateur[↵]`**.

Ensuite, on veut établir la documentation des calculs effectués dans les cellules B5:D5, B9:D9 et B11:D11. Au lieu de taper directement les formules de ces cellules comme dans l'exemple de la masse molaire, il est plus facile de les recopier dans les cellules de documentation. Par exemple, choisissez la cellule A15, et tapez

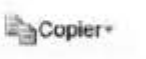
	A	B	C	D
1	**Dosage gravimétrique du chlorure**			
2	Échantillons	1	2	3
3	Masse du flacon avec échantillon / g	27,6115	27,2185	26,8105
4	Masse du flacon sans échantillon / g	27,2185	26,8105	26,4517
5	Masse de l'échantillon / g	0,393	0,408	0,3588
6				
7	Masse du creuset avec AgCl / g	21,4296	23,4915	21,8323
8	Masse du creuset vide / g	20,7926	22,8311	21,2483
9	Masse d'AgCl / g	0,637	0,6604	0,584
10				
11	% chlorure	40,09464	40,03929	40,26242

Figure 3-10 Fin du calcul du pourcentage en chlorure. Tapez la formule dans la cellule B11, cliquez sur la poignée de remplissage et tirez vers la droite jusqu'à la cellule D11.

	A	B	C	D
1	**Dosage gravimétrique du chlorure**			
2	Échantillons	1	2	3
3	Masse du flacon avec échantillon / g	27,6115	27,2185	26,8105
4	Masse du flacon sans échantillon / g	27,2185	26,8105	26,4517
5	Masse de l'échantillon / g	0,393	0,408	0,3588
6				
7	Masse du creuset avec AgCl / g	21,4296	23,4915	21,8323
8	Masse du creuset vide / g	20,7926	22,8311	21,2483
9	Masse d'AgCl / g	0,637	0,6604	0,584
10				
11	% chlorure	40,09464	40,03929	40,26242
12				
13	**Documentation**			
14	Cellules B2:D4 et B7:D8=entrées utilisateur			
15	Cellule B5=B3-B4			
16	Cellule B9=B7-B8			
17	Cellule B11==B9*35,4527*100/143,321/B5			

Figure 3-11 Feuille de calcul complétée avec la documentation.

`Cellule B5[↵]`. Ensuite, cliquez sur la cellule B5 et surlignez la formule qui s'est affichée sur la barre de formule. Cliquez sur l'icône Copier dans le Groupe presse-papiers de l'onglet principal qui est représenté dans la marge. Pour empêcher Excel de recopier la formule en changeant les références des cellules, cliquez sur la touche Escape du clavier pour annuler l'opération. Toutefois, le texte copié est toujours dans le presse-papiers de Windows. Cliquez sur la cellule A15 et positionnez le curseur après B5 dans la barre de formule. Cliquez sur l'icône Coller qui est représentée dans la marge. Cette opération copiera la formule de la masse de l'échantillon dans la cellule A15 sous forme de chaîne de texte. Dans les cellules C5 et D5, on utilise les mêmes formules en remplaçant les références relatives pour les colonnes C et D à l'aide de la poignée de remplissage. Comme on emploie la même formule, il n'est pas nécessaire d'inclure ces cellules dans la documentation. Dans la cellule A16, tapez **`Cellule B9[↵]`**. Recopiez la formule de la cellule B9 comme précédemment. Dans la cellule A17, tapez **`Cellule B11[↵]`** et copiez la formule de cette cellule. À la fin, la feuille de calcul doit ressembler à la **figure 3-11**.



3B-2 Autre exemple d'analyse gravimétrique

On va utiliser les bases que l'on vient de voir pour résoudre un problème d'analyse gravimétrique. Dans ce problème, il faut calculer le pourcentage de Fe et de Fe_3O_4 dans deux échantillons de minerai de fer. Les échantillons ont été précipités sous forme de $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$ et le résidu a été calciné jusqu'à obtention de Fe_2O_3 pur.

Formatage de cellules

Cliquez d'abord sur la cellule A1 et tapez comme titre **`Exemple d'analyse gravimétrique`** en gras. Vous pouvez faire comme précédemment en tapant le titre en police normale, en le sélectionnant, puis en cliquant sur le bouton Gras, ou bien vous pouvez d'abord cliquer sur le bouton Gras pour que le texte apparaisse en gras dans la cellule active. Ensuite, tapez **`Échantillon`** dans la cellule A2 et notez les numéros des échantillons dans les cellules B2 et C2. Tapez **`mprécipité`** dans la cellule A3.

Voyons comment faire passer le mot précipité en indice, soit $\mathbf{m_{précipité}}$. Cliquez sur la cellule A3. Dans la barre de formule, utilisez la souris pour sélectionner la partie **précipité** dans **mprécipité**. Avec **précipité** surligné, cliquez sur le bouton droit de la souris, et sélectionnez **Format de cellule**. On voit apparaître la fenêtre montrée sur la **figure 3-12**.

Comme la cellule A3 ne contient que du texte, notez que l'onglet **Police** apparaît automatiquement dans la fenêtre. Par contre, dans l'exemple de la masse molaire, le format de cellule contient les onglets **Nombre**, **Alignement**, **Police**, **Bordure**, **Remplissage** et **Protection**. Cliquez sur **Indice** dans la boite d'**Attributs** de manière à cocher la case comme on le voit. Cliquez sur le bouton OK, et notez que la cellule A3 contient le terme $\mathbf{m_{précipité}}$. De la même manière, dans les cellules A4, A5 et A6, tapez $\mathbf{m_{échantillon}}$, $\mathbf{M_{Fe}}$ et $\mathbf{M_O}$ pour la masse de l'échantillon, la masse atomique du fer et la masse atomique de l'oxygène.

Entrée de données

Le premier échantillon analysé pesait 1,1324 g et a permis de récolter un précipité de 0,5394 g. Dans la cellule B3, entrez le nombre 0,5394 pour la masse du précipité. Dans la cellule B4, entrez le nombre 1,1324 pour la masse de l'échantillon. Dans les cellules B5 et B6, entrez les masses atomiques du fer (55,847) et de l'oxygène (15,9994). Votre tableur ressemble maintenant à la **figure 3-13**.

Calcul de masses molaires

Pour obtenir les pourcentages recherchés, on a besoin des masses molaires de Fe_2O_3 et Fe_3O_4 en plus des masses atomiques du fer et de l'oxygène. Dans la cellule A8, tapez $\mathbf{M_{Fe2O3}}$. Comme Excel ne peut pas faire de sous-indice, on écrit Fe_2O_3 en indice. De la même manière, dans la cellule A9, tapez $\mathbf{M_{Fe3O4}}$. On placera le calcul de la masse molaire de Fe_2O_3 dans la cellule B8, et la masse molaire de Fe_3O_4 dans la cellule B9. Dans la cellule B8, tapez

```
=2*B5+3*B6 [↵]
```

et en B9, tapez

```
=3*B5+4*B6 [↵]
```

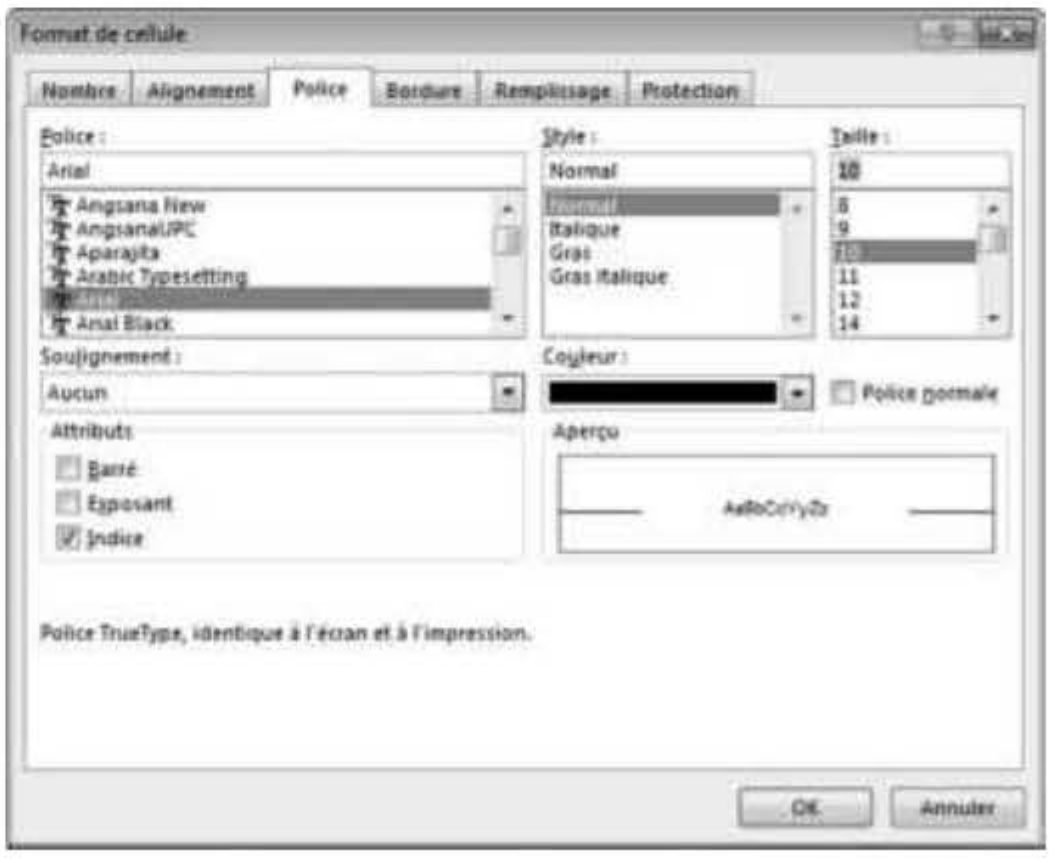


Figure 3-12 La fenêtre Format de cellule pour formater un indice.

	A	B	C
1	**Exemple d'analyse gravimétrique**		
2	Échantillon	1	2
3	$m_{précipité}$	0,5394	0,6893
4	$m_{échantillon}$	1,1324	1,4578
5	M_{Fe}	55,847	
6	M_O	15,9994	
7			

Figure 3-13 Insertion de données pour l'échantillon 1 de l'exemple d'analyse gravimétrique.

Les masses molaires de Fe_2O_3 (159,692) et Fe_3O_4 (231,539) doivent apparaître dans les cellules B8 et B9. Si les valeurs s'affichent avec plus de 3 décimales, ramenez leur format à 3 décimales.

Calcul des pourcentages

Ensuite on va utiliser la masse de l'échantillon, la masse du précipité, les masses molaires et les informations stœchiométriques pour calculer les pourcentages souhaités. Dans les cellules A11 et A12, tapez **%Fe** et **%Fe_3O_4**. L'équation suivante permet de calculer le pourcentage en Fe.

$$\%\text{Fe} = \frac{\dfrac{\text{masse précipité}}{\text{masse molaire } Fe_2O_3} \times 2 \text{ masse molaire Fe}}{\text{masse échantillon}} \times 100\%$$

Dans la cellule B11, tapez la formule

```
=B3/B8*2*B5/B4*100[↵]
```

Le calcul donne un résultat de 33,32% de Fe. De nouveau, s'il y a trop de chiffres significatifs, réduisez le nombre de décimales.

L'équation qui permet de calculer le pourcentage en Fe_3O_4 est

$$\%Fe_3O_4 = \frac{\dfrac{\text{masse précipité}}{\text{masse molaire } Fe_2O_3} \times \dfrac{2}{3} \times \text{masse molaire } Fe_3O_4}{\text{masse échantillon}} \times 100\%$$

Dans la cellule B12, tapez la formule

```
=B3/B8*2/3*B9/B4*100[↵]
```

Ceci doit donner un résultat de 46,04% de Fe_3O_4. Notez qu'il n'est pas nécessaire d'indiquer à Excel dans quel ordre effectuer les opérations puisque ces calculs ne comprennent que des multiplications et des divisions. Cette **hiérarchie des opérations** s'impose lorsqu'il y a une combinaison de multiplications ou de divisions avec des additions ou des soustractions.

Détermination des pourcentages pour l'échantillon 2 : utilisation des références absolues

Pour l'échantillon 2, une prise de 1,4578 g a permis d'obtenir 0,6893 g de précipité. Entrez ces valeurs dans les cellules C3 et C4. Pour calculer les pourcentages, on utilise la même masse atomique pour Fe dans la cellule B5 et les mêmes masses molaires

Figure 3-14 Localisation et remplacement d'une valeur relative par une valeur absolue.

pour Fe_2O_3 de Fe_3O_4 dans les cellules B8 et B9. C'est pourquoi on ne veut pas que les références dans les cellule B8 et B9 deviennent des références relatives quand on copie les formules dans les cellules C11 et C12. On peut transformer les références en **références absolues** en plaçant un signe $ avant la lettre de la colonne et un second signe $ avant le numéro de la ligne. Pour modifier ces références, on utilise les fonctions Excel **Rechercher** et **Remplacer**. Avec le curseur sur la cellule A1, cliquez sur **Rechercher et Sélectionner** sur le ruban. Cliquez sur **Remplacer** dans le menu qui s'affiche. Entrez B5 dans la boite **Rechercher** et $B$5 dans la boite **Remplacer** comme le montre la **figure 3-14**. Répétez l'opération pour les références B8 et B9. Par conséquent, ces cellules deviennent

```
=B3/$B$8*2*$B$5/B4*100          pour la cellule B11
=B3/$B$8*2/3*$B$9/B4*100        pour la cellule B12
```

On peut ensuite copier ces résultats dans les cellules C11 et C12 pour calculer le pourcentage pour l'échantillon 2. Cliquez sur la cellule C11 et notez que seules les références relatives sans signe $ ont changé de valeur en passant dans la colonne C. La feuille de calcul finale après ajout de la documentation est représentée sur la **figure 3-15**. Enregistrez votre feuille de calcul sur le disque dur sous le nom **analyse-grav.xls**.

Dans ce chapitre, on a commencé à explorer l'utilisation des tableurs en chimie analytique. On a étudié beaucoup d'opérations fondamentales employées dans les tableurs comme l'insertion et le formatage de données et de texte, des calculs élémentaires et l'utilisation de références relatives et absolues. Dans d'autres tableurs de cet ouvrage et de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*,[2] on développe les techniques que l'on a acquises et on en apprend plus sur Excel.

	A	B	C
1	**Exemple d'analyse gravimétrique**		
2	Échantillon	1	2
3	$m_{précipité}$	0,5394	0,6893
4	$m_{échantillon}$	1,1324	1,4578
5	M_{Fe}	55,847	
6	M_O	15,9994	
7			
8	M_{Fe2O3}	159,692	
9	M_{Fe3O4}	231,539	
10			
11	%Fe	33,32	33,07
12	$\%Fe_3O_4$	46,04	45,70
13			
14	**Documentation**		
15	Cellule B8=2*B5+3*B6		
16	Cellule B9=3*B5+4*B6		
17	Cellule B11=B3/$B$8*2*$B$5/B4*100		
18	Cellule B12=B3/$B$8*2/3*$B$9/B4*100		

Figure 3-15 Feuille de calcul complète pour l'exemple d'analyse gravimétrique

[2] S.R. Crouch et F.J. Holler, *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*, 2e éd., Belmont, CA : Brooks/Cole 2014.

SUR LE WEB

Utilisez un moteur de recherche pour localiser les formats de fichiers reconnus par Excel 2010. Décrivez des fichiers portant les extensions **.csv, .dbf** et **.ods**. Lesquels de ces fichiers Excel 2010 peut-il ouvrir et lesquels peut-il enregistrer ? Trouvez des formats de fichiers non reconnus par Excel 2010. Qu'est-ce qu'un format **.wks** ? Qu'est-ce qu'un format **.xlc** ? Existe-t-il des convertisseurs de fichiers qui traduiront un fichier Lotus 1-2-3 en un fichier compatible avec Excel ?

QUESTIONS ET PROBLÈMES

*3-1. Décrivez l'utilisation des fonctions Excel suivantes, après avoir consulté la rubrique d'aide d'Excel.
(a) RACINE
(b) MOYENNE
(c) PI
(d) FACT
(e) EXP
(f) LOG

3-2. Utilisez la rubrique d'aide d'Excel pour rechercher l'utilisation de la fonction NBVAL.** Utilisez cette fonction pour déterminer le nombre de données dans chaque colonne de la feuille de calcul de la figure 3-10. La fonction NBVAL s'utilise pour déterminer le nombre de cellules contenant des valeurs dans une zone donnée d'une feuille de calcul.

	A	B	C
1			
2		45	
3		22	
4		36	
5		27	
6		61	
7		23	
8		33	
9		48	
10		35	
11		55	
12		31	

3-3. Il existe de nombreuses façons de documenter le contenu et les calculs d'une feuille de calcul. Utilisez un moteur de recherche pour trouver certaines de ces méthodes et décrivez-les en détail en utilisant un exemple de tableur.

3-4. Utilisez la fonction **Rechercher et Sélectionner** pour remplacer toutes les valeurs comprenant 27 par 26 dans la feuille de calcul de la Figure 3-10.

3-5. Introduisez les valeurs que montre la feuille de calcul ci-jointe dans une feuille de calcul vide. Utilisez la fonction **Aide** pour vous informer sur les opérations **Trier et Filtrer.** Utilisez Excel pour trier ces nombres du plus petit au plus grand.

3-6. On va ensuite additionner les nombres de la colonne B dans la feuille de calcul jointe au problème 3-5. Il y a plusieurs façons d'accomplir cette opération avec Excel. On peut introduire la fonction `SOMME(B2:B12)` dans une cellule au bas de la colonne B. Ceci doit donner la valeur 416. On peut aussi utiliser la fonction **SOMME** (**S**) qui se trouve dans le groupe **Edition** de l'onglet **Accueil**. Utilisez la souris pour sélectionner les valeurs à additionner de cette manière, et montrez que l'on obtient le même résultat. Vérifiez dans la barre de formule que **SOMME** (**S**) produit exactement la même formule que celle introduite manuellement.

---

* Les réponses aux questions et aux problèmes dotés d'un astérisque sont données à la fin de l'ouvrage.
** N.d.tr. : en anglais : *COUNT*.

CHAPITRE 4

Calculs utilisés en chimie analytique

CSIRO Australia

Le nombre d'Avogadro est l'une des plus importantes constantes physiques et occupe une place centrale dans l'étude de la chimie. Un projet mondial est en cours pour déterminer la valeur de ce nombre à la huitième décimale. À cette fin, on a fabriqué spécialement plusieurs sphères semblables à celle qui est montrée sur la photo, et l'on assure que ce sont les sphères les plus parfaites au monde. Le diamètre de cette sphère de 10 cm est uniforme à ± 40 nm. En mesurant le diamètre, la masse, la masse molaire du silicium et la distance entre les atomes de silicium, il est possible de calculer le nombre d'Avogadro. Une fois déterminé, ce nombre peut être utilisé pour établir une nouvelle masse étalon – le kilogramme silicium. Pour plus d'informations, voir le problème 4-41 et la recherche sur Internet.

Dans ce chapitre, on décrit plusieurs méthodes utilisées pour calculer les résultats d'une analyse quantitative. On commence par présenter le système d'unités SI et la distinction entre masse et poids. On discute alors de la mole, une mesure de la quantité de matière. Ensuite, on examine les diverses manières d'exprimer les concentrations des solutions. Enfin, on traite de la stœchiométrie chimique. Vous avez probablement vu une grande partie de la matière de ce chapitre dans vos cours de chimie générale.

4A QUELQUES UNITÉS DE MESURE IMPORTANTES

4A-1 Les unités SI

SI est l'acronyme de « Système International d'Unités ».

Les scientifiques du monde entier ont adopté un système unifié d'unités appelé le **Système International d'Unités (SI)**.* Ce système est basé sur les sept grandeurs fondamentales données dans le **tableau 4-1**. On utilise de nombreuses autres unités, telles que volts, hertz, coulombs et joules, qui sont dérivées de ces unités fondamentales.

Pour exprimer les mesures de petites ou de grandes quantités par quelques chiffres, on utilise des préfixes associés à ces unités fondamentales ou à des unités dérivées. Comme le montre le **tableau 4-2**, ces préfixes multiplient l'unité par diverses puissances de dix. C'est ainsi que la longueur d'onde de la raie jaune utilisée pour doser le sodium par spectrométrie de flamme, qui est d'environ $5{,}9 \cdot 10^{-7}$ m, s'exprime plus simplement par 590 nm (nanomètres), le volume de liquide injecté dans une colonne chromatographique est souvent de l'ordre de $50 \cdot 10^{-6}$ L, soit 50 µL (microlitres), et la mémoire d'un disque dur est d'environ $20 \cdot 10^{9}$ bytes, soit 20 Gbytes (gigabytes).

L'**ångström Å** est une unité de longueur hors SI qui est couramment utilisée pour exprimer la longueur d'onde de rayonnements très courts, comme les rayons X (1 Å = 0,1 nm = 10^{-10} m). Ainsi, les longueurs d'onde des rayons X sont généralement comprises entre 0,1 et 10 Å.

*N.d.tr. : en anglais : *International System of Units.*

TABLEAU 4-1

Unités de base du SI

Grandeur physique	Symbole de la grandeur	Nom de l'unité	Symbole de l'unité
Masse	m	kilogramme	kg
Longueur	l	mètre	m
Temps	t	seconde	s
Température	T	kelvin	K
Quantité de matière	n	mole	mol
Courant électrique	I	ampère	A
Intensité lumineuse	I_v	candela	cd

AFP/Getty Images

Pendant plus d'un siècle, le kilogramme a été défini comme étant la masse d'un seul étalon de platine iridié, conservé dans un laboratoire à Sèvres (France). Malheureusement, cet étalon est tout à fait imprécis par rapport à d'autres étalons tels que le mètre, qui est défini comme la distance que parcourt la lumière en 1/299752458 seconde. Un consortium mondial de métrologie est occupé à déterminer le nombre d'Avogadro à la huitième décimale, et ce nombre pourra être utilisé pour définir le kilogramme étalon comme 1000/12 du nombre d'Avogadro d'atomes de carbone. Pour plus de détails, voir la photo en début de chapitre et le problème 4-41.

En chimie analytique, on détermine souvent les quantités de matière des espèces chimiques par des mesures de masse. Pour ces mesures, les unités utilisées sont le kilogramme (kg), le gramme (g), le milligramme (mg) ou le microgramme (µg). Les unités des volumes de liquides sont le litre (L), le millilitre (mL), le microlitre (µL) et parfois le nanolitre (nL). Le litre est une unité SI qui *par définition* vaut exactement 10^{-3} m^3. Le millilitre vaut 10^{-6} m^3 ou 1 cm^3.

4A-2 La distinction entre masse et poids

Il est important de comprendre la différence entre la masse et le poids. La **masse** est une mesure invariante de la quantité de matière dans un objet. Le **poids** exprime la force d'attraction entre un objet et la Terre, qui constitue son principal environnement. Comme l'attraction gravitationnelle varie selon la position géographique, le poids d'un objet dépend de l'endroit où on le pèse. Ainsi, un creuset a un *poids* moindre à Chamonix qu'à La Rochelle (deux villes qui sont à peu près à la même latitude) parce que la force d'attraction entre le creuset et la Terre est plus faible à l'altitude plus élevée de Chamonix. De la même manière, le creuset a un *poids* plus grand à Stockholm qu'à Lisbonne (deux villes au niveau de la mer) parce que la Terre est un peu aplatie aux pôles, et que la force

La **masse *m*** est une mesure invariante de la quantité de matière. Le **poids *w*** exprime la force d'attraction gravitationnelle entre cette matière et la Terre.

TABLEAU 4-2

Préfixes des unités

Préfixe	Symbole	Multiple
yotta	Y	10^{24}
zetta	Z	10^{21}
exa	E	10^{18}
péta	P	10^{15}
téra	T	10^{12}
giga	G	10^{9}
méga	M	10^{6}
kilo	k	10^{3}
hecto	h	10^{2}
déca	da	10
déci	d	10^{-1}
centi	c	10^{-2}
milli	m	10^{-3}
micro	µ	10^{-6}
nano	n	10^{-9}
pico	p	10^{-12}
femto	f	10^{-15}
atto	a	10^{-18}
zepto	z	10^{-21}
yocto	y	10^{-24}

Photo d'Edwin « Buzz » Aldrin prise par Neil Armstrong en juillet 1969. Le reflet d'Armstrong se voit dans la visière d'Aldrin. Les équipements portés par Armstrong et Aldrin pendant la mission Apollo 11 sur la Lune semblent imposants. Toutefois, comme la masse de la Lune ne vaut que 1/81 de celle de la Terre, l'accélération due à la pesanteur y est 6 fois plus faible que sur la Terre, et le poids des équipements sur la Lune est 6 fois plus léger que sur la Terre, alors que leur masse ne change pas.

d'attraction augmente de façon mesurable avec la latitude. Toutefois, la *masse* du creuset est constante indépendamment de l'endroit où on la mesure.

Le poids et la masse sont liés par l'équation bien connue où w est le poids d'un objet, m sa masse et g l'accélération locale de la pesanteur.

$$w = mg$$

Une analyse chimique est toujours basée sur la masse, de sorte que les résultats sont indépendants du lieu. On utilise une balance pour comparer la masse d'un objet à celle d'une ou plusieurs masses étalons. Comme g affecte identiquement le connu et l'inconnu, la masse de l'objet est bien égale aux masses étalons auxquelles on la compare.

La distinction entre masse et poids se perd souvent dans le langage courant, et la procédure de comparaison des masses s'appelle habituellement une *pesée*. De plus, les objets de masse connue ainsi que les résultats des pesées sont souvent appelés des *poids*. Toutefois, gardez toujours à l'esprit que les données analytiques sont basées sur des masses et non des poids. C'est pourquoi, tout au long de cet ouvrage, nous utiliserons la masse plutôt que le poids pour décrire les quantités de matière. Toutefois, faute d'un meilleur mot, nous utiliserons le verbe « peser » pour l'acte de déterminer la masse d'un objet. De même, nous utiliserons souvent le terme « poids » pour désigner les masses étalons utilisées dans les pesées.

4A-3 La mole

La **mole** (mol) est l'unité SI de quantité de matière d'une espèce chimique. Elle est toujours associée à des entités microscopiques spécifiques telles que atomes, molécules, ions, électrons, ou autres particules ou groupements de particules représentés par une formule chimique. C'est la quantité de substance spécifiée qui contient le même nombre de particules que le nombre d'atomes de carbone dans exactement 12 grammes de ^{12}C. Ce nombre important est le nombre d'Avogadro ($6{,}022 \cdot 10^{23}$) de particules. La **masse molaire** M d'une substance est la masse en grammes d'une mole de cette substance. Les masses molaires se calculent en additionnant les masses atomiques de tous les atomes présents dans la formule chimique. Par exemple, la masse molaire du formaldéhyde CH_2O vaut

$$M_{CH_2O} = \frac{1 \text{ mol C}}{\text{mol } CH_2O} \times \frac{12{,}0 \text{ g C}}{\text{mol C}} + \frac{2 \text{ mol H}}{\text{mol } CH_2O} \times \frac{1{,}0 \text{ g}}{\text{mol H}}$$

$$+ \frac{1 \text{ mol O}}{\text{mol } CH_2O} \times \frac{16{,}0 \text{ g}}{\text{mol O}}$$

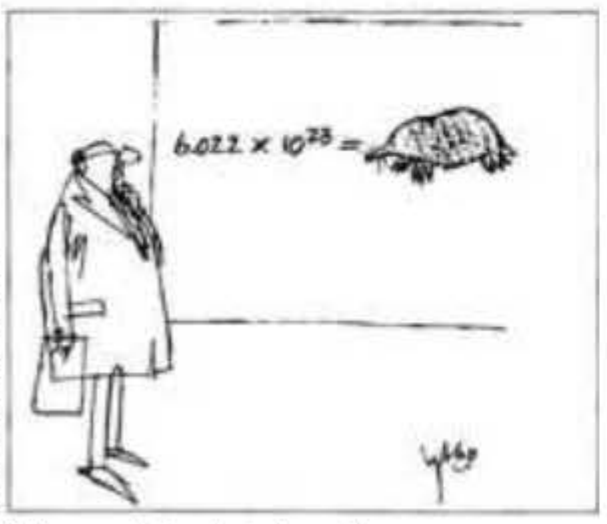
$$= 30{,}0 \text{ g/mol de } CH_2O$$

et celle du glucose, $C_6H_{12}O_6$

$$M_{C_6H_{12}O_6} = \frac{6 \text{ mol C}}{\text{mol } C_6H_{12}O_6} \times \frac{12{,}0 \text{ g C}}{\text{mol C}} + \frac{12 \text{ mol H}}{\text{mol } C_6H_{12}O_6} \times \frac{1{,}0 \text{ g}}{\text{mol H}}$$

$$+ \frac{6 \text{ mol O}}{\text{mol } C_6H_{12}O_6} \times \frac{16{,}0 \text{ g}}{\text{mol O}} = 180{,}0 \text{ g/mol de } C_6H_{12}O_6$$

Donc, 1 mol de formaldéhyde a une masse de 30,0 g et 1 mol de glucose a une masse de 180,0 g.



Courtesy of David Harbaugh

N.d.tr. : en anglais, *mole* signifie aussi *taupe*.

Une **mole** d'une espèce chimique contient, selon sa nature, $6{,}022 \cdot 10^{23}$ atomes, molécules, ions, électrons, paires d'ions ou particules subatomiques.

ENCADRÉ 4-1

Les unités de masse atomique et la mole

Les masses des éléments données dans le tableau en troisième de couverture de cet ouvrage sont des *masses relatives* exprimées en *unités de masse atomique* (u).* L'unité de masse atomique est basée sur une échelle relative dont la référence est l'isotope ^{12}C du carbone auquel on a *attribué arbitrairement* une masse exacte de 12 u. Dès lors, 1 u vaut par définition 1/12 de la masse d'un atome ^{12}C neutre. La *masse molaire M* de ^{12}C, définie comme la masse en *grammes* de $6{,}022 \cdot 10^{23}$ atomes de l'isotope 12 du carbone, vaut donc exactement 12 g. De la même manière, la masse molaire de tout autre élément est la masse en grammes de $6{,}022 \cdot 10^{23}$ atomes de cet élément et est numériquement égale à la masse atomique de l'élément en unités u. C'est pourquoi la masse atomique de l'oxygène naturel vaut 15,9994 u et sa masse molaire 15,9994 g.

Charles D. Winters

Environ 1 mole de plusieurs éléments différents. Dans le sens des aiguilles d'une montre, en commençant en haut à gauche, on peut voir 64 g de billes de cuivre, 27 g de feuille d'aluminium roulée en boule, 207 g de balles de plomb, 24 g de copeaux de magnésium, 52 g de morceaux de chrome et 32 g de soufre en poudre. Les béchers sur la photo ont un volume de 50 mL.

*N.d.tr. : l'unité de masse atomique est parfois symbolisée par uma (en anglais : amu). En biochimie, on l'appelle le dalton (Da), bien que ce nom et ce symbole n'aient pas été admis par la CGPM (Conférence Générale des Poids et Mesures).

DÉFI : Montrez que la relation suivante est correcte : 1 mol d'unités de masse atomique = $6{,}022 \cdot 10^{23}$ u = 1 g.

Le nombre de moles n_X contenu dans une masse m_X d'une espèce X de masse molaire M_X est donné par

$$\text{quantité de X} = n_X = \frac{m_X}{M_X}$$

Si l'on écrit les unités

$$\text{mol X} = \frac{\text{g X}}{\text{g X / mol X}}$$

$$= \text{g X}\,\frac{\text{mol X}}{\text{g X}}$$

Le nombre de millimoles est donné par

$$\text{mmol X} = \frac{\text{g X}}{\text{g X / mmol X}}$$

$$= \text{g X}\,\frac{\text{mmol X}}{\text{g X}}$$

Lorsque vous effectuez des calculs de ce type, n'omettez pas d'indiquer toutes les unités, comme nous le faisons tout au long de ce chapitre. Cette méthode permet de déceler d'éventuelles erreurs dans la formulation des équations.

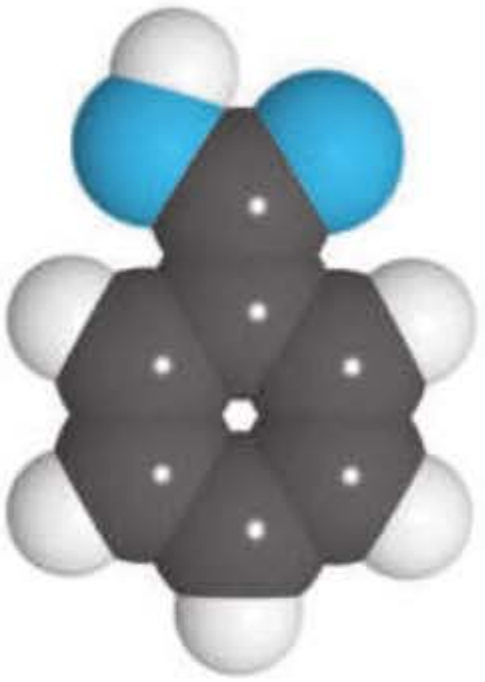
4A-4 La millimole

Il est parfois plus commode d'effectuer les calculs en millimoles (mmol) plutôt qu'en moles. La millimole vaut 1/1000 de mole et la masse en grammes d'une millimole, ou masse millimolaire mM, est égale à 1/1000 de la masse molaire.

1 mmol = 10^{-3} mol et 10^3 mmol = 1 mol

4A-5 Calcul des quantités de matière en moles ou en millimoles

Les deux exemples suivants illustrent la manière de calculer la quantité de matière (en moles ou en millimoles) d'une espèce à partir de sa masse en grammes ou à partir de la masse d'une espèce qui lui est apparentée chimiquement.



Modèle moléculaire de l'acide benzoïque C_6H_5COOH. L'acide benzoïque se trouve couramment dans la nature, surtout dans les baies. Il est largement utilisé comme conservateur dans les aliments, les graisses et les jus de fruit, comme mordant dans l'industrie des colorants, et comme étalon en calorimétrie et dans les dosages acido-basiques.

EXEMPLE 4-1

Calculez le nombre de moles et de millimoles d'acide benzoïque (M = 122,1 g/mol) contenues dans 2,00 g d'acide pur.

Solution

Si l'on représente l'acide benzoïque par HBz, on peut écrire que 1 mol de HBz a une masse de 122,1 g, donc

$$\text{quantité de HBz} = n_{\text{HBz}} = 2{,}00 \text{ g HBz} \times \frac{1 \text{ mol HBz}}{122{,}1 \text{ g HBz}} \tag{4-1}$$

$$= 0{,}0164 \text{ mol HBz}$$

Pour obtenir le nombre de millimoles, on divise par la masse millimolaire (0,1221 g/mmol), ce qui donne

$$\text{quantité de HBz} = 2{,}00 \text{ g HBz} \times \frac{1 \text{ mmol HBz}}{0{,}1221 \text{ g HBz}} = 16{,}4 \text{ mmol HBz}$$

EXEMPLE 4-2

Quelle est la masse de Na^+ (22,99 g/mol) contenue dans 25,0 g de Na_2SO_4 (142,0 g/mol) ?

Solution

La formule chimique indique que 1 mol de Na_2SO_4 contient 2 mol de Na^+. Dès lors,

$$\text{quantité de } Na^+ = n_{Na^+} = n \text{ mol } Na_2SO_4 \times \frac{2 \text{ mol } Na^+}{\text{mol } Na_2SO_4}$$

Pour obtenir le nombre de moles de Na_2SO_4, on procède comme dans l'exemple 4-1 :

$$\text{quantité de } Na_2SO_4 = n_{Na_2SO_4} = 25{,}0 \text{ g } Na_2SO_4 \times \frac{1 \text{ mol } Na_2SO_4}{142{,}0 \text{ g } Na_2SO_4}$$

En combinant cette équation avec la première, on obtient

$$\text{quantité de } Na^+ = n_{Na^+} = 25{,}0 \text{ g } Na_2SO_4 \times \frac{1 \text{ mol } Na_2SO_4}{142{,}0 \text{ g } Na_2SO_4} \times \frac{2 \text{ mol } Na^+}{\text{mol } Na_2SO_4}$$

Pour calculer la masse de sodium dans 25,0 g de Na_2SO_4, on multiplie le nombre de moles de Na^+ par la masse molaire de Na^+, soit 22,99 g, ce qui donne

$$\text{masse de } Na^+ = n \text{ mol } Na^+ \times \frac{22{,}99 \text{ g } Na^+}{\text{mol } Na^+}$$

En combinant cette relation avec la précédente, on obtient la masse de Na^+ :

$$\text{masse de } Na^+ = 25{,}0 \text{ g } Na_2SO_4 \times \frac{1 \text{ mol } Na_2SO_4}{142{,}0 \text{ g } Na_2SO_4} \times \frac{2 \text{ mol } Na^+}{\text{mol } Na_2SO_4} \times \frac{22{,}99 \text{ g } Na^+}{\text{mol } Na^+}$$

$$= 8{,}10 \text{ g } Na^+$$

ENCADRÉ 4-2

L'analyse dimensionnelle appliquée à l'exemple 4-2

Certains étudiants et enseignants préfèrent formuler la solution d'un problème de sorte que les unités du dénominateur de chaque terme se simplifient avec les unités du numérateur du terme précédent jusqu'à obtention des unités de la réponse. Cette méthode est appelée l'**analyse dimensionnelle**.* Ainsi, dans l'exemple 4-2, les unités de la réponse sont des g de Na^+ et les unités des données sont des g de Na_2SO_4. On peut donc écrire :

$$25{,}0\ \text{g } Na_2SO_4 \times \frac{1\ \text{mol } Na_2SO_4}{142{,}0\ \text{g } Na_2SO_4}$$

Éliminons d'abord mol Na_2SO_4

$$25{,}0\ \text{g } Na_2SO_4 \times \frac{1\ \text{mol } Na_2SO_4}{142{,}0\ \text{g } Na_2SO_4} \times \frac{2\ \text{mol } Na^+}{\text{mol } Na_2SO_4}$$

et éliminons ensuite mol Na^+. Le résultat est :

$$25{,}0\ \text{g } Na_2SO_4 \times \frac{1\ \text{mol } Na_2SO_4}{142{,}0\ \text{g } Na_2SO_4} \times \frac{2\ \text{mol } Na^+}{\text{mol } Na_2SO_4} \times \frac{22{,}99\ \text{g } Na^+}{\text{mol } Na^+} = 8{,}10\ \text{g } Na^+$$

*N.d.tr. : en anglais : *factor-label method* ou *picket fence method.*

4B LES SOLUTIONS ET LEURS CONCENTRATIONS

Au cours de l'histoire, les mesures et leurs unités correspondantes ont été inventées au niveau local. À cause des moyens de communication primitifs et des technologies locales, les étalons étaient quasiment inexistants et les conversions entre les nombreux systèmes difficiles.[1] Il en a résulté plusieurs centaines de manières différentes d'exprimer les concentrations des solutions. Heureusement pour nous, l'apparition de technologies de communication rapides et le développement de moyens de locomotion efficaces ont entraîné la globalisation de la métrologie (science de la mesure) ainsi que la définition de référentiels de mesure globaux. Aucun domaine n'a bénéficié plus que la chimie de cette évolution, et plus particulièrement la chimie analytique. Toutefois, on utilise toujours plusieurs méthodes pour exprimer une concentration.

4B-1 La concentration des solutions

Dans les pages suivantes, on décrit les quatre manières fondamentales d'exprimer la concentration d'une solution : la concentration molaire, la concentration massique, le rapport volumique solution-diluant et les fonctions p.

La concentration molaire

La **concentration molaire** c_x d'une solution de l'espèce chimique X est la quantité (en mol) de cette espèce contenue dans 1 litre de solution (*et non dans 1 L de solvant*).

$$c_x = \frac{n_X}{V} \qquad (4\text{-}2)$$

$$\text{concentration molaire} = \frac{\text{nombre de mol de soluté}}{\text{nombre de L de solution}} = \frac{\text{nombre de mmol de soluté}}{\text{nombre de mL de solution}}$$

[1] Dans une parodie humoristique (et un peu potache) de la prolifération locale d'unités de mesure, Vendredi, l'ami de Robinson Crusoe, mesurait les moles en tamias et les volumes en vieilles vessies de chèvre. Voir J. E. Bissey, *J. Chem. Educ.*, **1969**, *46* (8), 497, **DOI**: 10.101/ed046p497. N.d.tr. : Les tamias sont des petits mammifères rongeurs. La touche humoristique vient du fait que "mole" en anglais signifie également "taupe".

L'unité de concentration molaire est la **molarité**, symbolisée par M, dont les dimensions s'expriment en mol/L ou mol L^{-1}. La concentration molaire est également le nombre de millimoles d'un soluté par millilitre de solution.

$$1\ \text{M} = 1\ \text{mol L}^{-1} = 1\ \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 1\ \text{mmol mL}^{-1} = 1\ \frac{\text{mmol}}{\text{mL}}$$

EXEMPLE 4-3

Calculez la concentration molaire en éthanol dans une solution aqueuse qui contient 2,30 g de C_2H_5OH (46,07 g/mol) dans 3,50 L de solution.

Solution

Pour calculer la concentration molaire, on doit connaître le nombre de moles d'éthanol et le volume de solution. Le volume est donné et vaut 3,50 litres ; il suffit donc de transformer la masse d'éthanol en nombre de moles d'éthanol correspondant.

$$\text{quantité de } C_2H_5OH = n_{C_2H_5OH} = 2{,}30\ \text{g } C_2H_5OH \times \frac{1\ \text{mol } C_2H_5OH}{46{,}07\ \text{g } C_2H_5OH}$$

$$= 0{,}04992\ \text{mol de } C_2H_5OH$$

Pour obtenir la concentration molaire, $c_{C_2H_5OH}$, on divise la quantité par le volume. Dès lors,

$$c_{C_2H_5OH} = \frac{2{,}30\ \text{g } C_2H_5OH \times \dfrac{1\ \text{mol } C_2H_5OH}{46{,}07\ \text{g } C_2H_5OH}}{3{,}50\ \text{L}}$$

$$= 0{,}0143\ \text{mol/L } C_2H_5OH = 0{,}0143\ \text{M}$$

On verra qu'il y a deux manières d'exprimer la concentration molaire : la concentration molaire analytique et la concentration molaire d'équilibre. Il faut faire la distinction entre ces deux expressions si le soluté subit une modification chimique lors de la dissolution.

La concentration molaire analytique

La **concentration molaire analytique** est le nombre total de moles d'un soluté dans 1 L de solution, indépendamment de son état chimique. La molarité analytique décrit la manière de préparer une solution de molarité donnée.

La **concentration molaire analytique**, ou **concentration analytique**, d'une solution est le nombre *total* de moles d'un soluté dans 1 litre de la solution (ou le nombre total de millimoles dans 1 mL). En fait, cette définition indique comment préparer la solution, indépendamment de ce qui pourrait arriver au soluté au cours de la dissolution. Notez que dans l'exemple 4-3, la concentration molaire qui a été calculée est aussi la concentration molaire analytique $c_{C_2H_5OH} = 0{,}0143\ \text{M}$ puisque les molécules d'éthanol en solution sont inchangées au cours du processus de dissolution.

Dans un autre exemple, on a préparé une solution d'acide sulfurique dont la concentration analytique $c_{H_2SO_4}$ = 1,0 M en dissolvant 1,0 mol, soit 98 g, de H_2SO_4 pur dans de l'eau et en diluant jusqu'à un volume exact de 1,0 L. Comme on le verra, il y a des différences importantes entre les exemples de l'éthanol et de l'acide sulfurique.

La concentration molaire d'équilibre

La **concentration molaire d'équilibre** ou **concentration d'équilibre** exprime la concentration molaire d'une *espèce particulière* dans une solution à l'équilibre. Pour exprimer la molarité d'équilibre d'une espèce, on doit savoir comment le soluté se comporte lorsqu'il est dissous dans un solvant. Par exemple, dans une solution où la concentration analytique en acide sulfurique vaut 1,0 M, la molarité d'équilibre de l'espèce H_2SO_4 est égale à 0,0 M parce que l'acide sulfurique est totalement dissocié en un mélange d'ions H^+, HSO_4^- et SO_4^{2-}. Dans cette solution, il n'existe réellement aucune molécule H_2SO_4. Les concentrations d'équilibre des trois ions sont respectivement 1,01, 0,99 et 0,01 M.

Les concentrations molaires d'équilibre sont souvent représentées en mettant la formule chimique de l'espèce entre crochets. Pour notre solution de H_2SO_4 qui a une concentration analytique $c_{H_2SO_4} = 1{,}0\ \text{M}$, on peut donc écrire

$$[H_2SO_4] = 0{,}00\ \text{M} \qquad [H^+] = 1{,}01\ \text{M}$$

$$[HSO_4^-] = 0{,}99\ \text{M} \qquad [SO_4^{2-}] = 0{,}01\ \text{M}$$

La **concentration molaire d'équilibre** est la concentration molaire d'une espèce particulière dans une solution.

En étudiant la chimie, on constate que la terminologie évolue constamment au fur et à mesure que l'on affine la compréhension des phénomènes étudiés et que l'on s'efforce de les décrire de plus en plus exactement. La **molarité**, un synonyme de "concentration molaire", est un exemple de terme qui tombe en désuétude. Bien que l'on puisse rencontrer dans cet ouvrage quelques cas où molarité est utilisé comme synonyme de concentration molaire, on a essayé de l'éviter autant que possible.

L'UICPA recommande le terme général **concentration** pour exprimer la composition d'une solution par rapport à son volume, avec quatre sous-termes : la **concentration en quantité de matière** (ou molaire) en mol/L, la **concentration massique** en g/L, la **concentration** (ou fraction) **volumique** et la **concentration en nombre d'entités**. Selon cette définition, la concentration molaire, la concentration molaire analytique et la concentration molaire d'équilibre sont toutes des concentrations en quantité de matière.

EXEMPLE 4-4

Calculez la concentration analytique et les concentrations molaires d'équilibre des espèces dissoutes dans une solution aqueuse qui contient 285 mg d'acide trichloracétique Cl_3CCOOH (163,4 g/mol) dans 10,0 mL (dans ces conditions, l'acide est dissocié à 73%).

Solution

Comme dans l'exemple 4-3, on calcule la quantité de Cl_3CCOOH, symbolisé par HA, et on divise par le volume de la solution, 10,0 mL ou 0,0100 L. Dès lors,

$$\text{quantité de HA} = n_{HA} = 285\ \cancel{\text{mg HA}} \times \frac{1\ \cancel{\text{g HA}}}{1000\ \cancel{\text{mg HA}}} \times \frac{1\ \text{mol HA}}{163{,}4\ \cancel{\text{g HA}}}$$

$$= 1{,}744 \cdot 10^{-3}\ \text{mol de HA}$$

La concentration molaire analytique, c_{HA}, vaut donc

$$c_{HA} = \frac{1{,}744 \cdot 10^{-3}\ \text{mol HA}}{10{,}0\ \cancel{\text{mL}}} \times \frac{1000\ \cancel{\text{mL}}}{1\ \text{L}} = 0{,}174\ \frac{\text{mol HA}}{\text{L}} = 0{,}174\ \text{M}$$

Dans cette solution, 73% de HA sont dissociés en H^+ et A^- :

$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$$

La molarité d'équilibre de HA vaut donc 27% de c_{HA}. Dès lors,

$$[HA] = c_{HA} \times (100 - 73)/100 = 0{,}174 \times 0{,}27 = 0{,}047\ \text{mol/L}$$

$$= 0{,}047\ \text{M}$$

La molarité d'équilibre de A^- est égale à 73% de la concentration analytique de HA. Donc,

$$[A^-] = \frac{73\ \text{mol } A^-}{100\ \cancel{\text{mol HA}}} \times 0{,}174\ \frac{\cancel{\text{mol HA}}}{\text{L}} = 0{,}127\ \text{M}$$

Dans cet exemple, la *concentration molaire analytique* de H_2SO_4 est donnée par

$$c_{H_2SO_4} = [SO_4^{2-}] + [HSO_4^-]$$

car SO_4^{2-} et HSO_4^- sont les seules espèces en solution qui contiennent du sulfate. Les *concentrations molaires d'équilibre* des ions sont $[SO_4^{2-}]$ et $[HSO_4^-]$.

Modèle moléculaire de l'acide trichloracétique Cl_3CCOOH. L'acidité relativement forte de l'acide trichloracétique est généralement attribuée à l'effet inductif des trois atomes de chlore fixés à l'extrémité de la molécule opposée au proton acide. La densité électronique est diminuée au niveau du groupement carboxylate, ce qui stabilise l'anion trichloracétate qui se forme lorsque l'acide se dissocie. Cet acide est utilisé dans la précipitation des protéines et dans les préparations dermatologiques (peeling) destinées à éliminer des défauts cutanés indésirables : rides, taches pigmentaires, cicatrices d'acné.

Puisqu'il se forme une mole de H^+ pour chaque mole de A^-, on peut aussi écrire

$$[H^+] = [A^-] = 0{,}127\ M$$

et

$$c_{HA} = [HA] + [A^-] = 0{,}047 + 0{,}127 = 0{,}174\ M$$

EXEMPLE 4-5

Décrivez la préparation de 2,00 L de $BaCl_2$ 0,108 M à partir de $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ (244,3 g/mol).

Solution

Pour déterminer la masse en grammes de soluté à dissoudre et à diluer à 2 L, on note que 1 mol de dihydrate contient 1 mol de $BaCl_2$. Donc, pour préparer cette solution, on a besoin de

$$2{,}00\ \cancel{L} \times \frac{0{,}108\ \text{mol}\ BaCl_2 \cdot 2H_2O}{\cancel{L}} = 0{,}216\ \text{mol de}\ BaCl_2 \cdot 2H_2O$$

La masse requise de $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ vaut donc

$$0{,}216\ \cancel{\text{mol}\ BaCl_2 \cdot 2H_2O} \times \frac{244{,}3\ \text{g}\ BaCl_2 \cdot 2H_2O}{\cancel{\text{mol}\ BaCl_2 \cdot 2H_2O}} = 52{,}8\ \text{g de}\ BaCl_2 \cdot 2H_2O$$

Il faut dissoudre 52,8 g de $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ dans de l'eau et porter le volume à 2,00 L.

Le nombre de moles (la quantité) de l'espèce A dans une solution de A est donné par

$$\text{quantité de A} = n_A = c_A \times V_A = \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times \text{L}$$

où V_A est le volume de la solution exprimé en litres.

EXEMPLE 4-6

Décrivez la préparation de 500 mL de solution 0,0740 M en Cl^- à partir de $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ solide (244,3 g/mol).

Solution

$$\text{masse}\ BaCl_2 \cdot 2H_2O = \frac{0{,}0740\ \cancel{\text{mol}\ Cl^-}}{\cancel{L}} \times 0{,}500\ \cancel{L} \times \frac{1\ \cancel{\text{mol}\ BaCl_2 \cdot 2H_2O}}{2\ \cancel{\text{mol}\ Cl^-}} \times \frac{244{,}3\ \text{g}\ BaCl_2 \cdot 2H_2O}{\cancel{\text{mol}\ BaCl_2 \cdot 2H_2O}} = 4{,}52\ \text{g de}\ BaCl_2 \cdot 2H_2O$$

Il faut dissoudre 4,52 g de $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ dans l'eau et porter le volume à 0,500 L ou 500 mL.

La concentration en pourcentage

Les chimistes expriment souvent les concentrations en pourcentage (parties pour cent). Malheureusement, cette pratique peut être une source d'ambiguïté car la composition en % d'une solution peut s'exprimer de plusieurs manières. Voici trois définitions courantes :

$$\text{pourcentage massique ou fraction massique } (m/m) = \frac{\text{masse de soluté}}{\text{masse de solution}} \times 100\%$$

$$\text{pourcentage volumique ou fraction volumique } (v/v) = \frac{\text{volume de soluté}}{\text{volume de solution}} \times 100\%$$

$$\text{pourcentage en masse par volume } (m/v) = \frac{\text{masse de soluté /g}}{\text{volume de solution /mL}} \times 100\%$$

Notez que le dénominateur de chacune de ces expressions est la masse ou le volume de la *solution* et non la masse ou le volume du solvant. Notez aussi que les deux premières expressions ne dépendent pas des unités employées à condition d'utiliser les mêmes unités au numérateur et au dénominateur. Les unités de la troisième expression ne se simplifient pas et doivent donc être spécifiées. De ces trois grandeurs, seule la fraction massique présente l'avantage d'être indépendante de la température.

En anglais, le pourcentage massique (*w/w*) est couramment appelé *weight percent (w/w)*, soit littéralement « pourcentage en poids » (voir paragraphe 4A-2, page 63).

La fraction massique s'emploie souvent pour exprimer la concentration de réactifs aqueux commerciaux. Par exemple, l'acide nitrique se vend en solution à 70% (*m/m*), ce qui signifie que le réactif contient 70 g de HNO_3 par 100 g de solution (voir exemple 4-10).

La fraction volumique s'utilise couramment pour spécifier la concentration d'une solution préparée en diluant un liquide pur avec un autre liquide. Ainsi, une solution aqueuse de méthanol à 5% (*v/v*) décrit *habituellement* une solution préparée en diluant 5 mL de méthanol pur dans assez d'eau pour obtenir 100 mL.

Le pourcentage en masse par volume est souvent employé pour indiquer la composition de solutions aqueuses diluées de réactifs solides. Par exemple, du nitrate d'argent aqueux à 5% (*m/v*) se réfère *souvent* à une solution préparée en dissolvant 5 g de nitrate d'argent dans assez d'eau pour obtenir 100 mL de solution.

Pour éviter toute ambiguïté, spécifiez toujours explicitement le type de pourcentage utilisé. En l'absence de cette information, l'utilisateur doit choisir intuitivement quelle est la définition à appliquer. La possibilité d'erreur résultant d'un mauvais choix est considérable. Ainsi, une solution commerciale d'hydroxyde de sodium à 50% (*m/m*) contient 763 g de réactif par litre, ce qui correspond à 76,3% (*m/v*) de NaOH.

Si vous indiquez des concentrations en pourcentage, spécifiez toujours le type de pourcentage utilisé.

*Les parties par million (ppm) et les parties par milliard (ppb)**

Pour des solutions très diluées, il est pratique d'exprimer la concentration en **parties par million** (ppm) :

$$c_{ppm} = \frac{\text{masse de soluté}}{\text{masse de solution}} \times 10^6 \text{ ppm}$$

où c_{ppm} est la concentration en parties par million. Les unités de masse du numérateur et du dénominateur doivent être les mêmes pour se simplifier. Pour des solutions encore plus diluées, on remplace le terme 10^6 ppm dans l'équation ci-dessus par 10^9 ppb pour donner les résultats en **parties par milliard** (ppb). On utilise aussi l'expression **partie pour mille** ou **pour mille** (‰), notamment en océanographie.

En pratique, lorsqu'on calcule des concentrations en ppm, on peut se souvenir que 1 ppm = 1,00 mg/L pour des solutions aqueuses diluées dont les masses volumiques sont approximativement de 1,00 g/mL. Par conséquent,

$$c_{ppm} = \frac{\text{masse de soluté /g}}{\text{masse de solution /g}} \times 10^6 \text{ ppm}$$

$$c_{ppm} = \frac{\text{masse de soluté /mg}}{\text{volume de solution /L}} \text{ ppm} \qquad (4\text{-}3)$$

EXEMPLE 4-7

Quelle est la concentration molaire en K^+ dans une solution aqueuse qui contient 63,3 ppm de $K_3Fe(CN)_6$ (329,2 g/mol) ?

* N.d.tr. : ppb est l'abréviation de *parts per billion*. Cette notation a été adoptée en français pour éviter toute confusion avec le terme ppm.

En termes d'unités, on a

$$\frac{\text{g}}{\text{g}} = \frac{\text{g}}{\text{g}} \times \frac{\overbrace{\text{g}}^{\text{masse volumique de la solution}}}{\text{mL}} \times \frac{\overbrace{10^3\,\text{mg}}^{\text{facteur de conversion}}}{1\,\text{g}}$$

$$\times \frac{\overbrace{10^3\,\text{mL}}^{\text{facteur de conversion}}}{1\,\text{L}} = 10^6\,\frac{\text{mg}}{\text{L}}$$

En d'autres termes, la concentration massique exprimée en g/g est un facteur 10^6 fois plus grande que la concentration massique exprimée en mg/L. Donc, si l'on veut exprimer la concentration massique en ppm et que les unités sont des mg/L, on utilise simplement des ppm. Si elle est exprimée en g/g, il faut multiplier le rapport par 10^6 ppm.

$$c_{\text{ppb}} = \frac{\text{masse de soluté /g}}{\text{masse de solution /g}} \times 10^9 \text{ ppb}$$

$$c_{\text{ppb}} = \frac{\text{masse de soluté /mg}}{\text{volume de solution /L}} \text{ ppb}$$

De même, si l'on désire exprimer la concentration massique en ppb, on convertit les unités en µg/L et on utilise des ppb.

Solution

Comme cette solution est très diluée, il est raisonnable d'admettre que sa masse volumique est la même que celle de l'eau pure, soit 1,00 g/mL. Dès lors, d'après l'équation 4-2,

$$63{,}3 \text{ ppm } K_3Fe(CN)_6 = 63{,}3 \text{ mg } K_3Fe(CN)_6/\text{L}$$

$$\frac{n \text{ mol } K_3Fe(CN)_6}{\text{L}} = \frac{63{,}3 \text{ mg } K_3Fe(CN)_6}{\text{L}} \times \frac{1 \text{ g } K_3Fe(CN)_6}{1000 \text{ mg } K_3Fe(CN)_6}$$

$$\times \frac{1 \text{ mol } K_3Fe(CN)_6}{329{,}3 \text{ g } K_3Fe(CN)_6} = 1{,}922 \cdot 10^{-4}\,\frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$= 1{,}922 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$[K^+] = \frac{1{,}922 \cdot 10^{-4} \text{ mol } K_3Fe(CN)_6}{\text{L}} \times \frac{3 \text{ mol } K^+}{1 \text{ mol } K_3Fe(CN)_6}$$

$$= 5{,}77 \cdot 10^{-4}\,\frac{\text{mol } K^+}{\text{L}} = 5{,}77 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

Les rapports de volumes solution-diluant

La composition d'une solution diluée s'exprime parfois en termes du volume d'une solution plus concentrée et du volume de solvant utilisé pour la dilution. Par convention d'écriture, le volume de la première solution est séparé typographiquement du volume de la seconde par deux points. Ainsi, une solution de HCl 1:4 contient quatre volumes d'eau pour un volume de solution concentrée d'acide chlorhydrique. Cette notation est souvent ambiguë car la valeur de la concentration de la solution initiale n'est pas toujours évidente. De plus, dans certains cas, 1:4 correspond à la dilution d'un volume par trois volumes. En raison de ces incertitudes, il est préférable de ne pas utiliser les rapports solution-diluant.

La fonction p

Les scientifiques expriment fréquemment la concentration d'une espèce en termes de sa **fonction p**. La fonction p est le logarithme décimal changé de signe de la concentration molaire d'une espèce. Ainsi, pour l'espèce X,

$$\text{pX} = -\log [\text{X}]$$

La fonction p la plus connue est le pH qui est le logarithme décimal changé de signe de $[H^+]$. Dans le paragraphe 9A-2, on discute de la nature de H^+, de sa nature en solution aqueuse et de sa représentation par H_3O^+.

Comme le montrent les exemples suivants, la fonction p offre l'avantage de permettre d'exprimer des concentrations qui varient de plus de dix ordres de grandeur à l'aide de petits nombres généralement positifs.

EXEMPLE 4-8

Calculez la fonction p des concentrations de chaque ion dans une solution qui est $2{,}00 \cdot 10^{-3}$ M en NaCl et $5{,}4 \cdot 10^{-4}$ M en HCl.

Solution

$$\text{pH} = -\log [H^+] = -\log (5{,}4 \cdot 10^{-4}) = 3{,}27$$

Pour obtenir pNa, on écrit

$$\text{pNa} = -\log [Na^+] = -\log (2{,}00 \cdot 10^{-3}) = 2{,}699$$

La concentration totale en Cl^- est égale à la somme des concentrations des deux solutés :

$$[Cl^-] = 2{,}00 \cdot 10^{-3}\ M + 5{,}4 \cdot 10^{-4}\ M$$

$$= 2{,}00 \cdot 10^{-3}\ M + 0{,}54 \cdot 10^{-3}\ M = 2{,}54 \cdot 10^{-3}\ M$$

$$pCl = -\log [Cl^-] = -\log 2{,}54 \cdot 10^{-3} = 2{,}595$$

Notez que dans l'exemple 4-8 et dans le suivant, les résultats sont arrondis selon les règles énoncées à la page 117.

EXEMPLE 4-9

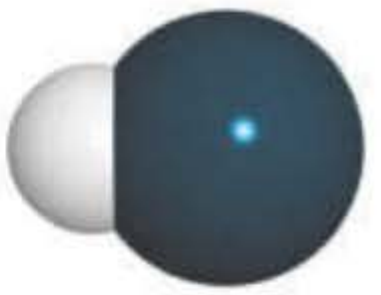
Calculez la concentration molaire en Ag^+ dans une solution dont le pAg vaut 6,372.

Solution

$$pAg = -\log [Ag^+] = 6{,}372$$

$$\log [Ag^+] = -6{,}372$$

$$[Ag^+] = 10^{-6{,}372} = 4{,}246 \cdot 10^{-7} \approx 4{,}25 \cdot 10^{-7}\ M$$



Modèle moléculaire de HCl. Le chlorure d'hydrogène est un gaz constitué de molécules diatomiques hétéronucléaires. Ce gaz est extrêmement soluble dans l'eau ; c'est seulement lorsque le gaz est dissous dans l'eau que les molécules se dissocient pour former une solution aqueuse d'acide chlorhydrique qui est constituée d'ions H_3O^+ et Cl^-. Sur la nature de H_3O^+, voir la figure 9-1 et sa légende.

4B-2 Masse volumique et densité des solutions*

Les termes « masse volumique » et « densité » se rencontrent souvent dans la littérature analytique. La **masse volumique** d'une substance est sa masse par unité de volume, alors que sa **densité** est le rapport de sa masse à la masse d'un même volume d'eau à 4°C. Dans le système métrique, la masse volumique a pour unités le kilogramme par litre ou le gramme par millilitre. La densité est une grandeur sans dimension et n'est donc pas liée à un système d'unités particulier. Pour cette raison, la densité est largement utilisée pour décrire les produits commerciaux (**figure 4-1**). Puisque la masse volumique de l'eau vaut approximativement 1,00 g/mL et que nous employons le système métrique dans cet ouvrage, nous utiliserons indifféremment masse volumique et densité. Les densités de quelques solutions concentrées d'acides et de bases sont données dans le **tableau 4-3**.

La **masse volumique** exprime la masse d'une substance par unité de volume. Dans le système SI, la masse volumique s'exprime en kg/m^3, mais on la trouve également en kg/L ou en g/mL.

La **densité** est le rapport entre la masse d'une substance et la masse d'un même volume d'eau à 4 °C.

EXEMPLE 4-10

Calculez la concentration molaire en HNO_3 (63,0 g/mol) dans une solution qui a une densité de 1,42 et qui contient 70,5% en masse de HNO_3.

Solution

Calculons d'abord la masse en grammes d'acide par litre de solution concentrée

$$\frac{m\ \text{g HNO}_3}{\text{L solution}} = \frac{1{,}42\ \text{kg solution}}{\text{L solution}} \times \frac{10^3\ \text{g solution}}{\text{kg solution}} \times \frac{70{,}5\ \text{g HNO}_3}{100\ \text{g solution}} = \frac{1001\ \text{g HNO}_3}{\text{L solution}}$$

Ensuite

$$c_{HNO_3} = \frac{1001\ \text{g HNO}_3}{\text{L solution}} \times \frac{1\ \text{mol HNO}_3}{63{,}0\ \text{g HNO}_3} = \frac{15{,}9\ \text{mol HNO}_3}{\text{L solution}} \approx 16\ M$$

*N.d.tr. : le terme *density* (en kg/m^3), qui doit se traduire par *masse volumique*, n'est pas dépourvu d'ambiguïté puisque le mot français *densité* (sans dimension) correspond à l'expression anglaise *specific gravity*.

Figure 4-1 Étiquette d'une bouteille d'acide chlorhydrique de haute pureté. *(Étiquette fournie par Mallinckrodt Baker, Inc., Phillipsburg, NJ 08865).*

TABLEAU 4-3

Densités d'acides et de bases concentrés disponibles dans le commerce

Solution	Fraction massique /%	Densité
Ammoniaque	29,0	0,90
Acide acétique	99,7	1,05
Acide chlorhydrique	37,2	1,19
Acide fluorhydrique	49,5	1,15
Acide nitrique	70,5	1,42
Acide perchlorique	71,0	1,67
Acide phosphorique	86,0	1,71
Acide sulfurique	96,5	1,84

EXEMPLE 4-11

Décrivez la préparation de 100 mL de HCl 6,0 M à partir d'une solution concentrée qui a une densité de 1,18 et qui contient 37% en masse de HCl (36,5 g/mol).

Solution

Comme dans l'exemple 4-10, on calcule d'abord la molarité de la solution concentrée. Ensuite, on calcule le nombre de moles d'acide dont on a besoin pour la solution diluée. Enfin, on divise la deuxième valeur par la première pour obtenir le volume d'acide concentré requis. Tout d'abord, pour obtenir la molarité de la solution concentrée, on écrit

$$c_{HCl} = \frac{1{,}18 \cdot 10^3 \text{ g solution}}{\text{L solution}} \times \frac{37 \text{ g HCl}}{100 \text{ g solution}} \times \frac{1 \text{ mol HCl}}{36{,}5 \text{ g HCl}} = 12{,}0 \text{ M}$$

La quantité de HCl nécessaire est donnée par

$$\text{quantité de HCl} = n_{HCl} = 100 \text{ mL} \times \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} \times \frac{6{,}0 \text{ mol HCl}}{\text{L}} = 0{,}600 \text{ mol HCl}$$

Enfin, pour obtenir le volume de solution concentrée, on écrit

$$\text{volume de solution concentrée} = 0{,}600 \text{ mol HCl} \times \frac{1 \text{ L solution}}{12{,}0 \text{ mol HCl}}$$

$$= 0{,}0500 \text{ L ou } 50{,}0 \text{ mL}$$

Il faut donc diluer 50 mL de la solution concentrée jusqu'à 100 mL.

La résolution de l'exemple 4-11 est basée sur la relation suivante qui est très utile et que nous utiliserons un nombre incalculable de fois :

$$V_{conc} \times c_{conc} = V_{dil} \times c_{dil} \qquad (4\text{-}4)$$

où les deux termes de gauche sont le volume et la concentration molaire d'une solution concentrée qui est utilisée pour préparer une solution diluée dont le volume et la concentration sont donnés par les termes correspondants dans le membre de droite. Cette équation se base sur le fait que la quantité (le nombre de moles) de soluté dans la solution diluée doit être identique à la quantité de soluté dans le réactif concentré. Notez que les volumes peuvent s'exprimer en millilitres ou en litres à condition d'utiliser les mêmes unités pour les deux solutions.

L'équation 4-4 peut s'utiliser avec L et mol/L, ou avec mL et mmol/mL. En effet,

$$L_{conc} \times \frac{mol_{conc}}{L_{conc}} = L_{dil} \times \frac{mol_{dil}}{L_{dil}}$$

$$mL_{conc} \times \frac{mmol_{conc}}{mL_{conc}} = mL_{dil} \times \frac{mmol_{dil}}{mL_{dil}}$$

4C LA STŒCHIOMÉTRIE CHIMIQUE

On définit la **stœchiométrie** comme le rapport quantitatif entre les espèces chimiques qui réagissent. Ce paragraphe donne un bref aperçu de la stœchiométrie et de ses applications aux calculs en chimie.

4C-1 Les formules empiriques et les formules moléculaires

La **formule empirique** indique le plus petit rapport de nombres entiers d'atomes dans un composé chimique, alors que la **formule moléculaire** spécifie le nombre d'atomes dans une molécule. Plusieurs substances peuvent avoir la même formule empirique, mais des formules moléculaires différentes. Ainsi, CH_2O est à la fois la formule empirique et la formule moléculaire du formaldéhyde, mais c'est également la formule empirique de substances aussi diverses que l'acide acétique $C_2H_4O_2$, le glycéraldéhyde $C_3H_6O_3$ et le glucose $C_6H_{12}O_6$, ainsi que plus de 50 autres substances qui peuvent contenir jusqu'à 6 atomes de carbone. On peut calculer la formule empirique d'un composé à partir de sa composition centésimale. Pour déterminer la formule moléculaire, il faut connaître la masse molaire du composé.

La **stœchiométrie** d'une réaction exprime la relation quantitative entre les nombres de moles de réactifs et de produits correspondant à une équation équilibrée.

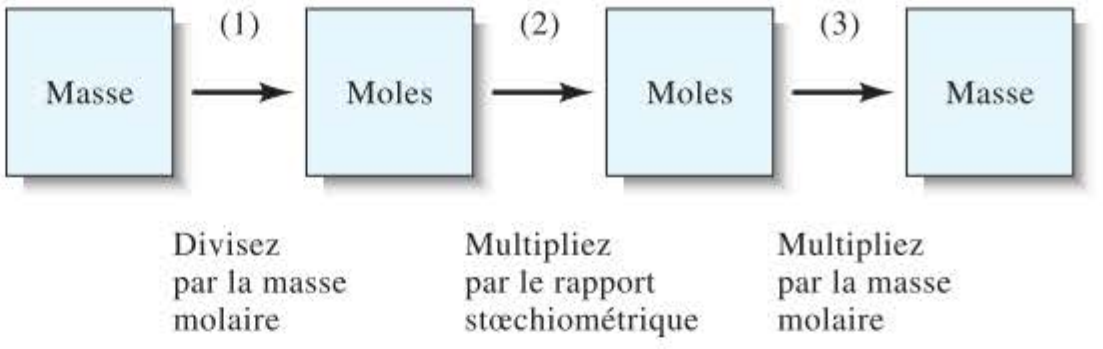


Figure 4-2 Schéma des étapes d'un calcul stœchiométrique. (1) Si l'on connaît la masse d'un réactif, on la convertit en nombre de moles à l'aide de la masse molaire. (2) On utilise le rapport stœchiométrique donné par l'équation chimique de la réaction pour trouver le nombre de moles d'un autre réactif qui se combine avec la substance de départ ou le nombre de moles de produit qui se forme. (3) Enfin, on calcule la masse de l'autre réactif ou du produit à l'aide de sa masse molaire.

La **formule structurelle** fournit des informations supplémentaires. Par exemple, l'éthanol et le diméthyléther, qui sont chimiquement différents, ont la même formule moléculaire C_2H_6O. Leurs formules structurelles, respectivement C_2H_5OH et CH_3OCH_3, révèlent des différences de structure qui ne sont pas discernables dans leur formule moléculaire.

4C-2 Les calculs stœchiométriques

Une équation chimique équilibrée exprime les rapports de combinaison (la stœchiométrie en termes de moles) entre les réactifs et les produits. C'est ainsi que l'équation

$$2NaI(aq) + Pb(NO_3)_2(aq) \rightarrow PbI_2(s) + 2NaNO_3(aq)$$

Dans les équations chimiques, on symbolise souvent l'état physique des substances par les lettres (g), (l), (s) et (aq) qui se rapportent respectivement aux états gazeux, liquide, solide et en solution aqueuse.

indique que 2 mol d'iodure de sodium en solution réagissent avec 1 mol de nitrate de plomb en solution pour former 1 mol d'iodure de plomb solide et 2 mol de nitrate de sodium en solution.[2]

L'exemple 4-12 montre les relations entre les masses des réactifs et des produits d'une réaction chimique. Comme l'illustre la **figure 4-2**, un calcul de ce type comprend trois étapes successives (1) transformation de la masse connue d'une substance en nombre de moles, (2) multiplication par un facteur qui tient compte de la stœchiométrie et (3) conversion des données molaires en unités requises pour l'expression du résultat final.

EXEMPLE 4-12

Quelle masse de $AgNO_3$ (169,9 g/mol) est nécessaire pour transformer 2,33 g de Na_2CO_3 (106,0 g/mol) en Ag_2CO_3 ? (b) Quelle masse de Ag_2CO_3 (275,7 g/mol) se formera ?

Solution

(a) $Na_2CO_3(aq) + 2AgNO_3(aq) \rightarrow Ag_2CO_3(s) + 2NaNO_3(aq)$

1e étape.

$$\text{quantité de } Na_2CO_3 = n_{Na_2CO_3} = 2{,}33 \text{ g } Na_2CO_3 \times \frac{1 \text{ mol } Na_2CO_3}{106{,}0 \text{ g } Na_2CO_3}$$

$$= 0{,}02198 \text{ mol } Na_2CO_3$$

[2] Dans ce cas, il est intéressant de décrire la réaction en termes de composés chimiques. Si l'on souhaite mettre l'accent sur les espèces réagissantes, il est préférable d'écrire l'équation ionique nette :

$$2I^-(aq) + Pb^{2+}(aq) \rightarrow PbI_2(s)$$

2e étape.

D'après l'équation équilibrée,

$$\text{quantité de } AgNO_3 = n_{AgNO_3} = 0{,}02198 \text{ mol } Na_2CO_3 \times \frac{2 \text{ mol } AgNO_3}{1 \text{ mol } Na_2CO_3}$$

$$= 0{,}04396 \text{ mol } AgNO_3$$

Dans cet exemple, le facteur stœchiométrique vaut (2 mol $AgNO_3$)/(1 mol Na_2CO_3).

3e étape.

$$\text{masse de } AgNO_3 = 0{,}04396 \text{ mol } AgNO_3 \times \frac{169{,}9 \text{ g } AgNO_3}{\text{mol } AgNO_3} = 7{,}47 \text{ g } AgNO_3$$

(b) quantité de Ag_2CO_3 = quantité de Na_2CO_3 = 0,02198 mol

$$\text{masse de } Ag_2CO_3 = 0{,}02198 \text{ mol } Ag_2CO_3 \times \frac{275{,}7 \text{ g } Ag_2CO_3}{\text{mol } Ag_2CO_3}$$

$$= 6{,}06 \text{ g } Ag_2CO_3$$

EXEMPLE 4-13

Quelle masse de Ag_2CO_3 (275,7 g/mol) se forme quand on mélange 25,0 mL de $AgNO_3$ 0,200 M avec 50,0 mL de Na_2CO_3 0,0800 M ?

Solution

Lorsqu'on mélange ces deux solutions, il en résulte une (et seulement une) des trois situations possibles, à savoir :

(a) lorsque la réaction est terminée, il reste un excès de $AgNO_3$

(b) lorsque la réaction est terminée, il reste un excès de Na_2CO_3

(c) il n'y a excès d'aucun réactif (parce que le nombre de moles de $AgNO_3$ est exactement égal au double du nombre de moles de Na_2CO_3).

En premier lieu, il faut déterminer quelle situation s'applique en calculant les quantités (en moles) de réactifs disponibles qu'on mélange les solutions.

Les quantités initiales valent

$$\text{quantité de } AgNO_3 = n_{AgNO_3} = 25{,}0 \text{ mL } AgNO_3 \times \frac{1 \text{ L } AgNO_3}{1000 \text{ mL } AgNO_3}$$

$$\times \frac{0{,}200 \text{ mol } AgNO_3}{\text{L } AgNO_3} = 5{,}00 \cdot 10^{-3} \text{ mol } AgNO_3$$

$$\text{quantité de } Na_2CO_3 = n_{Na_2CO_3} = 50{,}0 \text{ mL } Na_2CO_3 \times \frac{1 \text{ L } Na_2CO_3}{1000 \text{ mL } Na_2CO_3}$$

$$\times \frac{0{,}0800 \text{ mol } Na_2CO_3}{\text{L } Na_2CO_3} = 4{,}00 \cdot 10^{-3} \text{ mol } Na_2CO_3$$

Comme chaque ion CO_3^{2-} réagit avec 2 ions Ag^+, il faut $2 \times 4{,}00 \cdot 10^{-3} = 8{,}00 \cdot 10^{-3}$ mol $AgNO_3$ pour réagir avec le Na_2CO_3. Puisqu'il n'y a pas assez de $AgNO_3$, on se trouve dans la situation (b) et la quantité de Ag_2CO_3 formée est limitée par la quantité de $AgNO_3$ disponible. Donc,

$$\text{masse de } Ag_2CO_3 = 5{,}00 \cdot 10^{-3} \text{ mol } AgNO_3 \times \frac{1 \text{ mol } Ag_2CO_3}{2 \text{ mol } AgNO_3} \times \frac{275{,}7 \text{ g } Ag_2CO_3}{\text{mol } Ag_2CO_3}$$

$$= 0{,}689 \text{ g } Ag_2CO_3$$

EXEMPLE 4-14

Que vaudra la concentration analytique molaire de Na_2CO_3 dans la solution obtenue lorsqu'on mélange 25,0 mL de $AgNO_3$ 0,200 M avec 50,0 mL de Na_2CO_3 0,0800 M ?

Solution

Dans l'exemple précédent, on a vu qu'il faut $2{,}50 \cdot 10^{-3}$ mol Na_2CO_3 pour former $5{,}00 \cdot 10^{-3}$ mol $AgNO_3$. La quantité de Na_2CO_3 qui n'a pas réagi est donc donnée par

$$n_{Na_2CO_3} = 4{,}00 \cdot 10^{-3} \text{ mol } Na_2CO_3 - 5{,}00 \cdot 10^{-3} \text{ mol } AgNO_3 \times \frac{1 \text{ mol } Na_2CO_3}{2 \text{ mol } AgNO_3}$$

$$= 1{,}50 \cdot 10^{-3} \text{ mol } Na_2CO_3$$

Par définition, la molarité de Na_2CO_3 est le nombre de moles de Na_2CO_3 par litre. Dès lors,

$$c_{Na_2CO_3} = \frac{1{,}50 \cdot 10^{-3} \text{ mol } Na_2CO_3}{(50{,}0 + 25{,}0) \text{ mL}} \times \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} = 0{,}0200 \text{ M}$$

Dans ce chapitre, on a étudié de nombreux concepts fondamentaux de chimie et de connaissances nécessaires pour une étude efficace de la chimie analytique. Dans les chapitres suivants de cet ouvrage, vous utiliserez ces bases solides lorsque vous étudierez les méthodes d'analyse chimique.

Questions et problèmes

4-1. Définissez
- *(a) millimole
- (b) masse molaire
- *(c) masse millimolaire
- (d) partie par million

4-2. Quelle est la différence entre molarité d'équilibre et molarité analytique ?

***4-3.** Donnez deux exemples d'unités dérivées des unités SI de base.

4-4. Simplifiez les quantités suivantes en utilisant une unité précédée du préfixe approprié :
- *(a) $3{,}2 \cdot 10^8$ Hz
- (b) $4{,}56 \cdot 10^{-7}$ g
- *(c) $8{,}43 \cdot 10^7$ µmol
- (d) $6{,}5 \cdot 10^{10}$
- *(e) $8{,}96 \cdot 10^6$ nm
- (f) 48 000 g

***4-5.** Montrez que 1 gramme vaut 1 mole d'unités de masse atomique.

4-6. Dans la légende de la photo de la page 63, on indique que le kilogramme-étalon pourrait bientôt être défini comme 1000/12 de la masse d'un nombre d'Avogadro d'atomes de carbone. Montrez que cette affirmation est mathématiquement correcte et discutez des implications de cette nouvelle définition du kilogramme.

***4-7.** Combien y a-t-il d'ions Na^+ dans 2,92 g de Na_3PO_4 ?

4-8. Combien y a-t-il d'ions K^+ dans 3,41 mol de K_2HPO_4 ?

***4-9.** Calculez la quantité de matière (en moles) de l'espèce indiquée dans
- (a) 8,75 g de B_2O_3
- (b) 167,2 mg de $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$
- (c) 4,96 g de Mn_3O_4
- (d) 333 mg de CaC_2O_4

4-10. Calculez la quantité de matière (en millimoles) de l'espèce indiquée dans
- (a) 850 mg de P_2O_5
- (b) 40,0 g de CO_2
- (c) 12,92 g de $NaHCO_3$
- (d) 57 mg de $MgNH_4PO_4$

***4-11.** Calculez la quantité de matière (en millimoles) de soluté dans
- (a) 2,00 L de $KMnO_4$ 0,0555 M
- (b) 750 mL de KSCN $3{,}25 \cdot 10^{-3}$ M
- (c) 3,50 L d'une solution qui contient 3,33 ppm de $CuSO_4$
- (d) 250 mL de KCl 0,414 M

4-12. Calculez la quantité de matière (en millimoles) de soluté dans
(a) 226 mL de $HClO_4$ 0,320 M
(b) 25,0 L de K_2CrO_4 $8,05 \cdot 10^{-3}$ M
(c) 6,00 L d'une solution qui contient 6,75 ppm de $AgNO_3$
(d) 537 mL de KOH 0,0200 M

***4-13.** Calculez la masse (en milligrammes) de
(a) 0,367 mol de HNO_3
(b) 245 mmol de MgO
(c) 12,5 mol de NH_4NO_3
(d) 4,95 mol de $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ (548,23 g/mol)

4-14. Calculez la masse (en grammes) de
(a) 3,20 mol de KBr
(b) 18,9 mmol de PbO
(c) 6,02 mol de $MgSO_4$
(d) 10,9 mmol de $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$

4-15. Calculez la masse (en milligrammes) de soluté dans
*(a) 16,0 mL de sucrose (342 g/mol) 0,350 M
*(b) 1,92 L de H_2O_2 $3,76 \cdot 10^{-3}$ M
(c) 356 mL d'une solution qui contient 2,96 ppm de $Pb(NO_3)_2$
(d) 5,75 mL de KNO_3 0,0819 M

4-16. Calculez la masse (en grammes) de soluté dans
*(a) 250 mL de H_2O_2 0,264 M
*(b) 37,0 mL d'acide benzoïque (122 g/mol) $5,75 \cdot 10^{-4}$ M
(c) 4,50 L d'une solution qui contient 31,7 ppm de $SnCl_2$
(d) 11,7 mL de $KBrO_3$ 0,0225 M

4-17. Calculez la fonction p pour chacun des ions repris ci-dessous :
*(a) Na^+, Cl^- et OH^- dans une solution qui est 0,0635 M en NaCl et 0,0403 M en NaOH
(b) Ba^{2+}, Mn^{2+} et Cl^- dans une solution qui est $4,65 \cdot 10^{-3}$ M en $BaCl_2$ et 2,54 M en $MnCl_2$
*(c) H^+, Cl^- et Zn^{2+} dans une solution qui est 0,400 M en HCl et 0,100 M en $ZnCl_2$
(d) Cu^{2+}, Zn^{2+} et NO_3^- dans une solution qui est $5,78 \cdot 10^{-2}$ M en $Cu(NO_3)_2$ et 0,204 M en $Zn(NO_3)_2$
*(e) K^+, OH^- et $Fe(CN)_6^{4-}$ dans une solution qui est $1,62 \cdot 10^{-7}$ M en $K_4Fe(CN)_6$ et $5,12 \cdot 10^{-7}$ M en KOH
(f) H^+, Ba^{2+} et ClO_4^- dans une solution qui est $2,35 \cdot 10^{-4}$ M en $Ba(ClO_4)_2$ et $4,75 \cdot 10^{-4}$ M en $HClO_4$

4-18. Calculez la concentration molaire en ions H_3O^+ d'une solution qui a un pH de
*(a) 4,31 *(c) 0,59 *(e) 7,62 *(g) – 0,76
(b) 4,48 (d) 13,89 (f) 5,32 (h) – 0,42

4-19. Calculez la fonction p pour chacun des ions dans une solution qui est
*(a) 0,0300 M en NaBr
(b) 0,0200 M en $BaBr_2$
*(c) $5,5 \cdot 10^{-3}$ M en $Ba(OH)_2$
(d) 0,020 M en HCl et 0,010 M en NaCl
*(e) $8,7 \cdot 10^{-3}$ M en $CaCl_2$ et $6,6 \cdot 10^{-3}$ M en $BaCl_2$
(f) $2,8 \cdot 10^{-8}$ M en $Zn(NO_3)_2$ et $6,6 \cdot 10^{-7}$ M en $Cd(NO_3)_2$

4-20. Convertissez les fonctions p suivantes en concentrations molaires :
*(a) pH = 1,020 *(e) pLi = 12,35
(b) pOH = 0,0025 (f) pNO_3 = 0,034
*(c) pBr = 7,77 *(g) pMn = 0,135
(d) pCa = – 0,221 (h) pCl = 9,67

***4-21.** En moyenne, l'eau de mer contient $1,08 \cdot 10^3$ ppm de Na^+ et 270 ppm de SO_4^{2-}. Calculez
(a) les concentrations molaires de Na^+ et de SO_4^{2-}, sachant que la masse volumique moyenne de l'eau de mer vaut 1,02 g/mL
(b) le pNa et le pSO_4 de l'eau de mer

4-22. En moyenne, le sérum sanguin humain contient 300 nmoles d'hémoglobine(Hb) par litre de plasma et 2,2 mmol par litre de sang complet. Calculez
(a) les concentrations molaires dans chacun de ces milieux
(b) le pHb dans le plasma du sérum humain

***4-23.** On a préparé une solution en dissolvant 5,76 g de $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (277,85 g/mol) dans assez d'eau pour obtenir 2,000 L de solution. Calculez
(a) la concentration analytique molaire de $KCl \cdot MgCl_2$ dans cette solution
(b) la concentration molaire de Mg^{2+}
(c) la concentration molaire de Cl^-
(d) le pourcentage en masse par volume de $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$
(e) la quantité (en millimoles) de Cl^- dans 25,0 mL de cette solution
(f) les ppm de K^+
(g) le pMg de la solution
(h) le pCl de la solution

4-24. On a préparé une solution en dissolvant 1210 mg de $K_3Fe(CN)_6$ (329,2 g/mol) dans assez d'eau pour obtenir 775 mL de solution. Calculez
(a) la concentration analytique molaire de $K_3Fe(CN)_6$
(b) la concentration molaire de K^+
(c) la concentration molaire de $Fe(CN)_6^{3-}$
(d) le pourcentage en masse par volume de $K_3Fe(CN)_6$
(e) la quantité (en millimoles) de K^+ dans 50,0 mL de cette solution
(f) les ppm de $Fe(CN)_6^{3-}$
(g) le pK de la solution
(h) le $pFe(CN)_6$ de la solution

*4-25. Une solution à 6,42% (*m*/*m*) de $Fe(NO_3)_3$ (241,86 g/mol) a une masse volumique de 1,059 g/mL. Calculez
(a) la concentration analytique molaire de $Fe(NO_3)_3$ dans cette solution
(b) la concentration molaire de NO_3^- dans la solution
(c) la masse (en grammes) de $Fe(NO_3)_3$ dans chaque litre de cette solution

4-26. Une solution à 12,5% (*m*/*m*) de $NiCl_2$ (129,61 g/mol) a une masse volumique de 1,149 g/mL. Calculez
(a) la concentration molaire de $NiCl_2$ dans cette solution
(b) la concentration molaire de Cl^- dans la solution
(c) la masse (en grammes) de $NiCl_2$ dans chaque litre de cette solution

*4-27. Décrivez la préparation de
(a) 500 mL de solution aqueuse d'éthanol (C_2H_5OH, 46,1 g/mol) à 4,75% (*m*/*v*)
(b) 500 g de solution aqueuse d'éthanol à 4,75% (*m*/*m*)
(c) 500 mL de solution aqueuse d'éthanol à 4,75% (*v*/*v*)

4-28. Décrivez la préparation de
(a) 2,50 L de solution aqueuse de glycérol ($C_3H_8O_3$, 92,1 g/mol) à 21,0% (*m*/*v*)
(b) 2,50 kg de solution aqueuse de glycérol à 21,0% (*m*/*m*)
(c) 2,50 L de solution aqueuse de glycérol à 21,0% (*v*/*v*)

*4-29. Décrivez la préparation de 750 mL de H_3PO_4 6,00 M à partir d'une solution commerciale qui a une densité de 1,71 et une fraction massique de 86% en H_3PO_4.

4-30. Décrivez la préparation de 900 mL de HNO_3 3,00 M à partir d'une solution commerciale qui a une densité de 1,42 et une fraction massique de 70,5% en HNO_3.

*4-31. Décrivez la préparation de
(a) 500 mL de $AgNO_3$ 0,0750 M à partir du réactif solide
(b) 1,00 L de HCl 0,285 M à partir d'une solution 6,00 M du réactif
(c) 400 mL d'une solution 0,0810 M en K^+ à partir de $K_4Fe(CN)_6$ solide
(d) 600 mL de $BaCl_2$ aqueux à 3,00% (*m*/*v*) à partir d'une solution de $BaCl_2$ 0,400 M
(e) 2,00 L de $HClO_4$ 0,120 M à partir du réactif commercial [$HClO_4$ à 71,0% (*m*/*m*), densité 1,67]
(f) 9,00 L d'une solution à 60,0 ppm en Na^+ à partir de Na_2SO_4 solide

4-32. Décrivez la préparation de
(a) 5,00 L de $KMnO_4$ 0,0500 M à partir du réactif solide
(b) 4,00 L de $HClO_4$ 0,250 M à partir d'une solution 8,00 M du réactif
(c) 400 mL d'une solution 0,0250 M en I^- à partir de MgI_2
(d) 200 mL de $CuSO_4$ aqueux à 1,00% (*m*/*v*) à partir d'une solution de $CuSO_4$ 0,365 M
(e) 1,50 L de NaOH 0,215 M à partir du réactif commercial concentré [NaOH à 50% (*m*/*m*), densité 1,525]
(f) 1,50 L d'une solution à 12,0 ppm en K^+ à partir de $K_4Fe(CN)_6$ solide

*4-33. Quelle masse de $La(IO_3)_3$ (663,6 g/mol) solide se forme lorsqu'on mélange 50,0 mL d'ions La^{3+} 0,250 M avec 75,0 mL d'ions IO_3^- 0,302 M ?

4-34. Quelle masse de $PbCl_2$ (278,10 g/mol) solide se forme lorsqu'on mélange 200 mL d'ions Pb^{2+} 0,125 M avec 400 mL d'ions Cl^- 0,175 M ?

*4-35. On dissout exactement 0,2220 g de Na_2CO_3 pur dans 100,0 mL de HCl 0,0731 M. Calculez
(a) la masse (en grammes) de CO_2 qui s'est dégagé
(b) la molarité du réactif en excès (HCl ou Na_2CO_3 ?)

4-36. On mélange exactement 25,0 mL d'une solution de Na_3PO_4 0,3757 M avec 100,0 mL de $AgNO_3$ 0,5151 M. Calculez
(a) la masse de Ag_3PO_4 formé
(b) la molarité du réactif en excès (Na_3PO_4 ou $AgNO_3$?)

*4-37. On traite exactement 75,00 mL d'une solution de Na_2SO_3 0,3132 M par 150,0 mL de $HClO_4$ 0,4025 M et on porte à l'ébullition pour chasser le SO_2 formé. Calculez
(a) la masse (en grammes) de SO_2 qui s'est dégagé
(b) la molarité du réactif en excès (Na_2SO_3 ou $HClO_4$?)

4-38. Quelle masse de $MgNH_4PO_4$ précipite lorsqu'on mélange 200,0 mL d'une solution à 1,000% (*m*/*v*) de $MgCl_2$ avec 40,0 mL de Na_3PO_4 0,1753 M et un excès d'ions NH_4^+? Quelle est la molarité du réactif en excès (Na_3PO_4 ou $MgCl_2$?) après précipitation totale ?

*4-39. Quel volume de $AgNO_3$ 0,01000 M serait nécessaire pour faire précipiter tous les ions I^- présents dans 200,0 mL d'une solution qui contient 24,32 ‰ de KI ?

4-40. On mélange exactement 750,0 mL d'une solution qui contient 480,4 ppm de $Ba(NO_3)_2$ avec 200,0 mL d'une solution 0,03090 M en $Al_2(SO_4)_3$. Calculez
(a) la masse de $BaSO_4$ solide qui s'est formé
(b) la molarité du réactif en excès [$Al_2(SO_4)_3$ ou $Ba(NO_3)_2$?]

4-41. **Problème défi.** Selon Kenny et al.,[3] on peut calculer le nombre d'Avogadro N_A à l'aide de

[3] M. J. Kenny et al., *IEEE Trans. Instrum. Meas.*, **2001**, *50*, 587, **DOI**: 10.1109/19.918198.

l'équation suivante à partir de mesures effectuées sur une sphère fabriquée à partir d'un monocristal de silicium ultrapur.

$$N_A = \frac{nM_{Si}V}{ma^3}$$

avec

N_A = nombre d'Avogadro
n = nombre d'atomes par cellule unitaire dans le réseau cristallin du silicium = 8
M_{Si} = masse molaire du silicium
V = volume de la sphère de silicium
m = masse de la sphère de silicium
a = paramètre de réseau du cristal = $d(220)\sqrt{2^2 + 2^2 + 0^2}$

(a) Établissez l'équation donnant le nombre d'Avogadro.

(b) À partir des données récentes sur la Sphère AVO28-S5 rassemblées par Andreas et al.[4] dans le tableau ci-dessous, calculez la masse volumique du silicium et son incertitude. Vous pouvez reporter le calcul de l'incertitude après l'étude du chapitre 6.

Variable	Valeur	Incertitude relative
Volume de la sphère / cm^3	431,0590596	$23 \cdot 10^{-9}$
Masse de la sphère / g	1000,087560	$3 \cdot 10^{-9}$
Masse molaire / $g \cdot mol^{-1}$	27,97697026	$6 \cdot 10^{-9}$
Paramètre de réseau $d(220)$ / pm	543,099624	$11 \cdot 10^{-9}$

(c) Calculez le nombre d'Avogadro et son incertitude.

(d) On n'a présenté les données que pour l'une des deux sphères de silicium utilisées dans ces études. Recherchez les données pour la sphère AVO28-S8 citées dans la note 3 et calculez une seconde valeur de N_A. Après avoir étudié le chapitre 7, comparez les deux valeurs de N_A et décidez si la différence entre ces deux nombres est significative d'un point de vue statistique. Si ce n'est pas le cas, calculez la valeur moyenne du nombre d'Avogadro déterminée à partir des deux sphères et l'incertitude sur cette moyenne.

(e) Quelles valeurs du tableau ont le plus d'influence sur la valeur calculée et pourquoi ?

(f) Quelles méthodes expérimentales ont été utilisées pour effectuer les mesures du tableau ?

(g) Commentez les variables expérimentales qui pourraient contribuer à l'incertitude dans chaque mesure.

(h) Suggérez des manières d'améliorer la détermination du nombre d'Avogadro.

(i) Utilisez un moteur de recherche pour trouver le site web du NIST des constantes physiques fondamentales. Recherchez la valeur acceptée et son incertitude (2010 ou après) pour le nombre d'Avogadro, et comparez-la avec votre valeur calculée. Discutez des différences et suggérez des causes possibles de divergence.

(j) Quelles innovations technologiques des dernières décennies ont conduit à faciliter l'accès à du silicium ultrapur ? Quelles démarches ont été entreprises ces dernières années pour minimiser les erreurs associées aux impuretés présentes dans le silicium utilisé pour fabriquer les sphères quasi-parfaites ?[5]

[4] B. Andreas et al., *Phys. Rev. Lett.*., **2011**, *106*, 030801, **DOI**: 10.1103/PhysRevLett. 106. 030801.

[5] P. Becker et al., *Meas. Sci.. Technol*., **2009**, *20*, 092002, **DOI**: 10.1088/0957-0233/20/9/092002.

CHAPITRE 5

Les erreurs dans les analyses chimiques

ND/Roger Viollet/Getty Images

Les erreurs peuvent parfois avoir des conséquences calamiteuses, comme l'illustre cette photo du célèbre accident de train à la gare Montparnasse à Paris. Le 22 octobre 1895, un train venant de Granville défonça le heurtoir et le mur de la gare en raison d'une défaillance des freins. La locomotive s'écrasa dix mètres plus bas dans la rue, tuant une femme. Heureusement, aucun occupant du train ne fut sérieusement blessé, bien que les passagers aient été fortement secoués. L'histoire du déraillement du train est relatée dans le roman pour enfants *L'Invention de Hugo Cabret* de Brian Selznick (2007) et intervient dans le cauchemar de Hugo dans le film *Hugo Cabret* de Martin Scorsese (2011) qui reçut 5 Oscars en 2012.

Les erreurs en chimie analytique sont rarement aussi dramatiques, mais elles peuvent également avoir des conséquences importantes, comme on le décrit dans ce chapitre. Entre autres applications, les résultats d'analyses s'utilisent souvent pour diagnostiquer des maladies, évaluer la toxicité de déchets et estimer la pollution, élucider des crimes majeurs et contrôler la qualité de produits industriels. Des erreurs dans ces résultats peuvent entraîner des conséquences personnelles et sociales graves. Ce chapitre étudie les différents types d'erreurs rencontrés dans les analyses chimiques et les méthodes permettant de les détecter.

Le terme **erreur** a deux significations légèrement différentes. D'abord, l'erreur décrit la différence entre une valeur mesurée et une valeur « vraie » ou « connue ». D'autre part, l'erreur dénote souvent l'incertitude estimée sur une mesure ou une expérience.

Les mesures entraînent immanquablement des erreurs et des incertitudes. Seules quelques-unes d'entre elles sont dues à des fautes de l'expérimentateur. Le plus souvent, les ***erreurs*** *sont liées à des étalonnages incorrects ou à des variations aléatoires et à des incertitudes sur les résultats. Des étalonnages fréquents et des analyses d'échantillons connus peuvent parfois être utilisés pour minimiser les erreurs aléatoires et les incertitudes. Toutefois, les erreurs de mesure constituent une partie inhérente du monde quantifié dans lequel nous vivons. C'est pourquoi il est impossible d'effectuer une analyse chimique qui soit totalement exempte d'erreurs ou d'incertitudes. Tout ce qu'on peut espérer est de minimiser ces erreurs et d'estimer leur grandeur de manière acceptable*[1]*. Dans ce chapitre et les deux suivants, on étudie la nature des erreurs expérimentales et leurs conséquences sur les résultats des analyses chimiques.*

L'influence des erreurs sur des données analytiques est illustrée par la ***figure 5-1*** *qui présente les résultats d'un dosage du fer. Six prises identiques d'une solution aqueuse d'une concentration « connue »*[2] *de 20,00 ppm de fer(III) ont été analysées*

[1] Malheureusement, on ne comprend généralement pas très bien ces idées. Ainsi, lors du procès d'O. J. Simpson, à un avocat de la défense qui lui demandait quel était le taux d'erreur sur une analyse de sang, l'assistant du procureur répondit que leur laboratoire d'analyses ne donnait aucun pourcentage d'erreur « parce qu'ils n'avaient commis aucune erreur » (*San Francisco Chronicle,* 29 juin 1994, p. 4).

[2] Bien que les concentrations réelles ne puissent jamais être « connues » exactement, nous sommes tout à fait certains de leur valeur dans de nombreux cas, comme, par exemple, lorsqu'elle découle d'un étalon de référence de haute qualité.

en suivant exactement le même protocole. Notez que les résultats sont compris entre 19,4 ppm et 20,3 ppm en fer(III). La ***moyenne*** $\bar{x}$ *des résultats est égale à 19,78 ppm, que l'on peut arrondir à 19,8 ppm (voir paragraphe 6D-1 pour l'arrondi des nombres et la convention des chiffres significatifs).*

Chaque mesure est affectée de nombreuses incertitudes qui se combinent pour produire la dispersion des résultats que montre la figure 5-1. Comme les incertitudes de mesure ne peuvent jamais être complètement éliminées, les grandeurs mesurées ne peuvent donner qu'une estimation de la « vraie » valeur. *Toutefois, on peut souvent évaluer l'importance probable de l'erreur de mesure, et dès lors définir des limites entre lesquelles la vraie valeur d'une grandeur mesurée a une certaine probabilité de se trouver.*

Il est extrêmement important d'estimer la fiabilité des données expérimentales pour tous les résultats obtenus au laboratoire parce que des données de qualité inconnue n'ont aucune valeur. *D'autre part, des résultats qui ne semblent pas particulièrement exacts peuvent présenter un intérêt considérable si leurs limites d'incertitude sont connues.*

Il n'existe malheureusement pas de méthode simple et générale pour déterminer la fiabilité de données avec une certitude absolue. L'estimation de la qualité des résultats expérimentaux demande souvent autant d'efforts que leur acquisition. La fiabilité peut être évaluée de différentes manières. On peut effectuer des expériences conçues pour révéler la présence d'erreurs. On peut analyser des étalons de composition connue et comparer les résultats avec la composition connue. Quelques minutes passées à consulter la littérature chimique peuvent donner des informations profitables sur la fiabilité. L'étalonnage de l'appareillage améliore généralement la qualité des données. Enfin, des tests statistiques peuvent être appliqués aux résultats. Comme aucune de ces options n'est parfaite, l'expérimentateur doit finalement porter des jugements *sur l'exactitude probable de ses résultats. Ces jugements ont tendance à devenir plus sévères et moins optimistes avec l'expérience. L'assurance de la qualité des méthodes analytiques ainsi que les manières de valider et de rapporter des résultats sont discutées dans le paragraphe 8E-3.*

Une des premières questions à laquelle il faut répondre avant de commencer une analyse est : « Quelle erreur maximale puis-je tolérer sur ce résultat ? » La réponse à cette question détermine souvent le choix de la méthode et le temps requis pour faire l'analyse. Par exemple, des expériences permettant de déterminer si la concentration en mercure dans un échantillon d'eau d'une rivière dépasse une certaine valeur peuvent souvent s'effectuer plus rapidement que celles qui permettent de déterminer exactement la concentration spécifique. Augmenter la fiabilité d'un facteur 10 peut prendre des heures, des jours, voire des semaines de travail supplémentaire. Personne ne peut se permettre de perdre du temps à produire des données plus fiables que ce qui est nécessaire.

Le symbole **ppm** signifie parties par million, c'est-à-dire ici 20,00 parties de fer(III) par million de parties de solution. Pour les solutions aqueuses, 20 ppm = 20 mg/L.

Les incertitudes de mesure sont la cause de la dispersion des résultats obtenus sur des prises idenstiques.

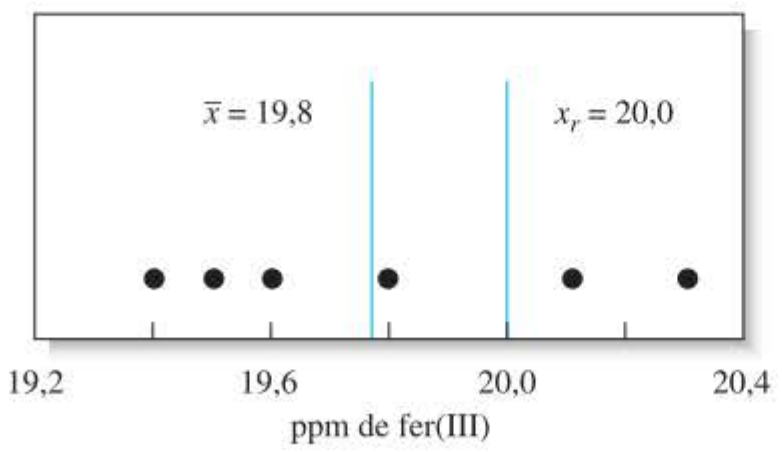


Figure 5-1 Résultats du dosage du fer sur six prises d'échantillons aqueux d'une solution étalon contenant 20,0 ppm de fer(III). La valeur moyenne de 19,78 ppm a été arrondie à 19,8 ppm (voir exemple 5-1).

5A QUELQUES TERMES IMPORTANTS

Les **prises** sont des échantillons de taille similaire qui sont tous traités *exactement* de la même manière au cours d'une analyse.

Pour améliorer la fiabilité et obtenir des informations sur la reproductibilité des résultats, on répète généralement le protocole d'analyse complet sur deux à cinq portions (**prises**) d'un échantillon. Les résultats individuels d'une série de mesures sont rarement identiques (figure 5-1), aussi considère-t-on la valeur centrale comme étant la « meilleure ». Le travail supplémentaire requis pour analyser plusieurs prises se justifie par deux arguments. D'abord, la valeur centrale d'une série doit être plus fiable que n'importe quel résultat individuel. En général, la moyenne ou la médiane des résultats peuvent servir de valeur centrale pour une série de mesures. Ensuite, une analyse de la dispersion des données permet d'estimer l'incertitude associée à la valeur centrale.

5A-1 La moyenne et la médiane

La **moyenne** de deux ou plusieurs mesures est leur moyenne arithmétique.

La mesure la plus courante de la valeur centrale est la **moyenne** $\bar{x}$. La moyenne, ou moyenne arithmétique, s'obtient en divisant la somme des résultats individuels des différentes prises par le nombre de mesures effectuées :

Le symbole $\sum x_i$ signifie qu'il faut additionner toutes les valeurs x_i relatives aux prises.

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^{N} x_i}{N} \qquad (5\text{-}1)$$

où x_i représente les valeurs individuelles de x qui constituent une série de N mesures.

La **médiane** est la valeur centrale d'une série de données classées par ordre de grandeur. Il est préférable d'utiliser la médiane lorsqu'une série de données contient une **valeur excentrique**, c'est-à-dire un résultat qui s'écarte manifestement des autres données de la série. Une valeur excentrique peut avoir un effet significatif sur la moyenne, mais n'influence pas la médiane.

La **médiane** de deux ou plusieurs mesures est leur moyenne arithmétique.

La médiane est le résultat qui se situe au milieu de l'ensemble des données classées par ordre de grandeur. Il y a autant de données supérieures que de données inférieures à la médiane. Pour un nombre impair de résultats, on trouve la médiane en classant les données par ordre de grandeur et en situant la valeur centrale. Pour un nombre pair, on utilise la moyenne de la paire centrale, comme dans l'exemple 5-1.

Idéalement, la moyenne et la médiane sont identiques, mais pour un petit nombre de mesures, ces valeurs peuvent différer, comme le montre l'exemple 5-1.

EXEMPLE 5-1

Calculez la moyenne et la médiane des données de la figure 5-1.

Solution

$$\text{moyenne} = \bar{x} = \frac{19{,}4+19{,}5+19{,}6+19{,}8+20{,}1+20{,}3}{6} = 19{,}78 \approx 19{,}8 \text{ ppm de Fe}$$

Puisque la série contient un nombre pair de mesures, la médiane est égale à la moyenne de la paire centrale :

$$\text{médiane} = \frac{19{,}6+19{,}8}{2} = 19{,}7 \text{ ppm de Fe}$$

5A-2 La précision

La **précision** traduit le degré de proximité que l'on observe entre diverses mesures qui ont été obtenues exactement de la même manière.

La **précision** décrit la reproductibilité des mesures, c'est-à-dire la proximité de résultats qui ont été obtenus *exactement de la même manière*. Généralement, la précision d'une mesure se détermine facilement par simple répétition des mesures sur des prises différentes.

Trois termes s'utilisent couramment pour décrire la précision d'un ensemble de données : l'**écart-type**,* la **variance** et le **coefficient de variation**. Ces trois termes reflètent de combien un résultat individuel x_i diffère de la moyenne, soit l'**écart à la moyenne** d_i.

$$d_i = |x_i - \bar{x}| \tag{5-2}$$

Notez que les écarts à la moyenne se calculent indépendamment de leur signe.

Les relations entre l'écart à la moyenne et les trois termes de précision sont données dans le paragraphe 6B.

Résumé de la feuille de calcul Dans le chapitre 2 de *Applications of Microsoft ® Excel in Analytical Chemistry*, 2e éd., la moyenne et les écarts à la moyenne sont calculés avec Excel.

3A-3 L'exactitude

L'**exactitude** indique la proximité entre la mesure et la valeur réelle ou présumée et s'exprime par l'*erreur*. La **figure 5-2** illustre la différence entre l'exactitude et la précision. Notez que l'exactitude mesure l'accord entre un résultat et sa vraie valeur. Par contre, la *précision* décrit l'accord entre plusieurs résultats obtenus de la même manière. La précision s'évalue simplement en répétant les mesures sur des prises différentes. L'exactitude est souvent plus difficile à déterminer parce que la vraie valeur d'une grandeur est généralement inconnue : on parlera plutôt de valeur présumée. L'exactitude peut s'exprimer en termes d'erreur absolue ou d'erreur relative.

L'**exactitude** exprime la proximité entre un résultat et sa valeur réelle ou présumée telle.

L'erreur absolue

L'**erreur absolue** E lors de la mesure d'une quantité x_i est donnée par l'équation

$$E = x_i - x_r \tag{5-3}$$

Le terme « absolu » a une signification différente de celle que lui donnent les mathématiques. Une valeur absolue en mathématiques est la grandeur d'un nombre, *indépendamment de son signe*. Dans le sens où nous l'utilisons, l'erreur absolue est la différence entre *un résultat expérimental et la valeur présumée, y compris son signe*.

où x_r est la valeur réelle ou présumée de cette quantité. Pour les données de la figure 5-1, la vraie valeur est de 20,0 ppm, l'erreur absolue du résultat immédiatement à sa gauche

L'**erreur absolue** d'une mesure est la différence entre la valeur mesurée et la valeur réelle. Le signe de l'erreur absolue indique si la valeur en question est trop élevée ou trop faible. Si le résultat de la mesure est trop faible, le signe est négatif ; s'il est trop élevé, le signe est positif.

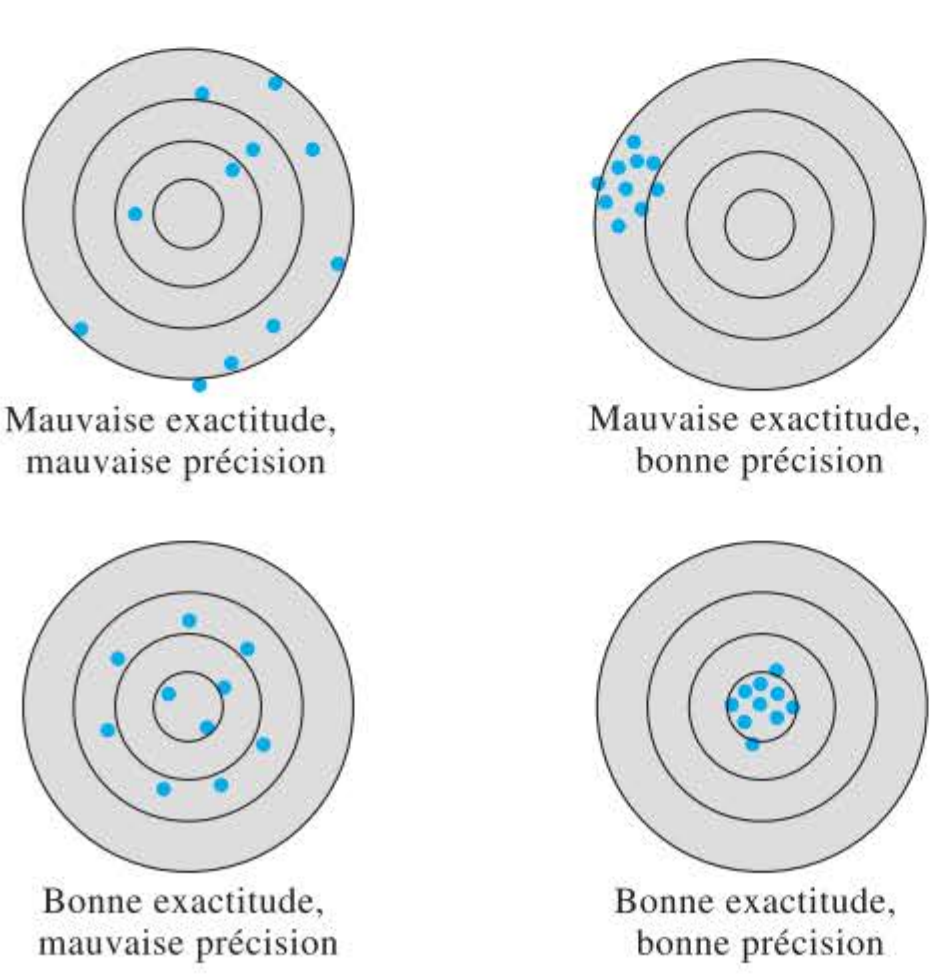


Figure 5-2 Illustration de l'exactitude et de la précision à l'aide d'un ensemble d'impacts sur une cible. Notez que l'on peut avoir des résultats très précis (en haut à droite) avec une moyenne qui n'est pas exacte, et une moyenne exacte (en bas à gauche) avec des données qui manquent de précision.

*N.d.tr. : en anglais : *standard deviation*.

est égale à – 0,2 ppm de Fe et le résultat à 20,1 ppm de Fe a une erreur de + 0,1 ppm. Notez que l'on indique le signe de l'erreur absolue. Le signe négatif du premier cas indique que le résultat expérimental est plus petit que la valeur présumée, alors que le signe positif du second cas indique que le résultat expérimental est plus grand que la valeur présumée.

L'erreur relative

L'**erreur relative** E_r est une grandeur utilisée plus souvent que l'erreur absolue. L'erreur relative exprimée en pourcentage est donnée par la relation

L'**erreur relative** d'une mesure est l'erreur absolue divisée par la valeur réelle. Selon son importance, l'erreur relative peut être exprimée en % (pour-cent), en ‰ (partie pour mille) ou en ppm (partie par million).

$$E_r = \frac{x_i - x_r}{x_r} \times 100\% \qquad (5\text{-}4)$$

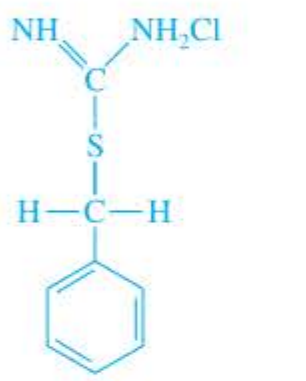
L'erreur relative peut également s'exprimer en parties pour mille (‰). Ainsi, l'erreur relative pour la moyenne des données de la figure 5-1 vaut

$$E_r = \frac{19{,}8 - 20{,}00}{20{,}00} \times 100\% = -1\% \text{ ou } -10‰$$

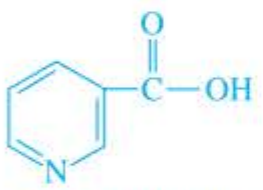
5A-4 Les types d'erreurs dans les données expérimentales

La précision d'une mesure se détermine facilement en comparant les résultats d'expériences soigneusement répétées. Il n'est malheureusement pas aussi facile d'obtenir une estimation de l'exactitude. Pour déterminer l'exactitude, il faut connaître la valeur réelle, alors que généralement c'est précisément elle que l'on recherche lors d'une analyse.

Des résultats peuvent être précis sans être exacts ou exacts sans être précis. Le danger de supposer que des résultats précis soient également exacts est illustré sur la **figure 5-3** qui résume les résultats d'un dosage de l'azote dans deux composés purs. Les points indiquent les erreurs absolues des résultats obtenus par quatre expérimentateurs. Notez que l'analyste 1 a obtenu une précision relativement élevée et une bonne exactitude. La précision de l'analyste 2 est médiocre mais son exactitude est bonne. Curieusement, les résultats de l'analyste 3 se rencontrent couramment : la précision est excellente, mais il y a une erreur significative sur la moyenne numérique des données. L'analyste 4 a obtenu de piètres résultats tant du point de vue de l'exactitude que de la précision.



chlorhydrate de benzylthiourée



acide nicotinique

On trouve de petites quantités d'acide nicotinique, ou *niacine,* dans toutes les cellules vivantes. La niacine est essentielle dans la nutrition des mammifères et s'utilise dans la prévention et le traitement de la pellagre.

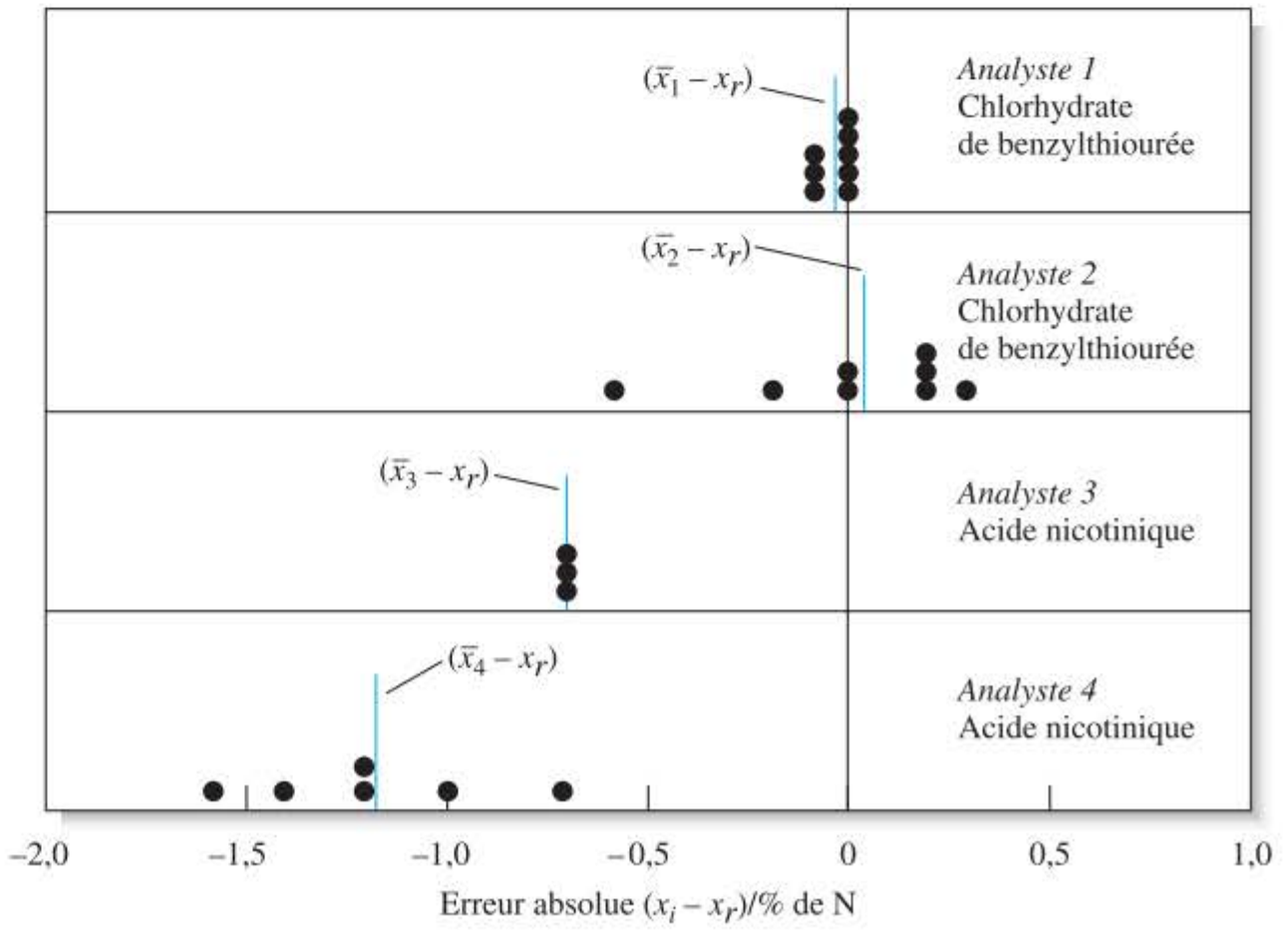


Figure 5-3 Erreur absolue dans le microdosage Kjeldahl de l'azote. Chaque point représente l'erreur associée à un seul dosage. Chaque trait vertical portant l'indice $(\bar{x}_i - x_r)$ donne l'écart moyen absolu de la série par rapport à la valeur réelle. (Données de C. O. Willits et C. L. Ogg, *J. Assoc. Offic. Anal. Chem.*, **1949**, *32*, 561.)

Les figures 5-1 et 5-3 suggèrent que les analyses chimiques sont affectées par au moins deux types d'erreurs. Un type, appelé **erreur aléatoire** (ou **indéterminée**), est la cause de la dispersion des résultats plus ou moins symétriquement autour d'une valeur moyenne. En revenant à la figure 5-3, on note que la dispersion des données, et donc l'erreur aléatoire, est significativement plus faible pour les analystes 1 et 3 que pour les deux autres expérimentateurs. En général, l'erreur aléatoire d'une mesure s'exprime par sa précision. Les erreurs aléatoires sont discutées en détail dans le chapitre 6.

Les **erreurs aléatoires**, ou **indéterminées**, affectent la précision des mesures.

Un deuxième type d'erreur, appelé **erreur systématique** (ou **déterminée**), est la cause de la différence entre la moyenne d'une série de données et la valeur présumée. Par exemple, la moyenne des résultats de la figure 5-1 a une erreur systématique d'environ – 0,2 ppm de fer. Les résultats des analystes 1 et 2 de la figure 5-3 ont une petite erreur systématique, mais les données des analystes 3 et 4 ont des erreurs déterminées d'environ – 0,7 et – 1,2% en azote. En général, c'est à cause d'une erreur systématique que les résultats d'une série de mesures sont trop élevés ou trop faibles. Un exemple d'erreur systématique est lié à la perte d'un analyte volatil lors du chauffage d'un échantillon.

Les **erreurs systématiques**, ou **déterminées**, affectent l'exactitude des résultats.

Un troisième type d'erreur est l'**erreur grossière**. Contrairement aux erreurs indéterminées et déterminées, ces erreurs ne se produisent que rarement, elles sont souvent importantes et peuvent être la cause d'un résultat soit trop élevé, soit trop faible. Elles résultent souvent d'erreurs humaines. Par exemple, si quelques grains de précipité s'échappent avant la pesée, les résultats de l'analyse seront trop faibles. Si l'on touche un pèse-filtre avec les doigts après qu'il ait été taré, la masse d'un solide pesé dans ce récipient contaminé sera trop élevée. Les erreurs grossières conduisent à des **valeurs excentriques*** qui sont très différentes de toutes les autres données d'un ensemble de mesures. Il ne semble pas y avoir d'erreur grossière dans les figures 5-1 et 5-3. Si l'un des résultats de la figure 5-1 avait été 21,2 ppm de Fe, par exemple, cela aurait pu être une valeur excentrique. On peut effectuer divers tests statistiques pour déterminer si un résultat est excentrique (voir paragraphe 7D).

Une **valeur excentrique** est un résultat accidentel qui diffère significativement du reste des résultats d'une série de mesures.

5B LES ERREURS SYSTÉMATIQUES

Les erreurs systématiques ont une valeur définie, on peut leur attribuer une origine et elles sont du même ordre de grandeur pour une série de mesures effectuées de la même manière. Les erreurs systématiques conduisent à un **biais*** des résultats de la mesure. Notez que le biais affecte toutes les données d'un ensemble de la même manière et qu'il porte un signe.

Un **biais** mesure l'erreur systématique associée à une analyse. Il porte un signe négatif s'il est la cause d'un résultat trop faible et un signe positif dans le cas contraire.

5B-1 Les sources d'erreurs systématiques

Il existe trois types d'erreurs systématiques :

- Les **erreurs instrumentales** sont causées par le comportement non idéal de l'appareil, les erreurs d'étalonnage ou l'utilisation dans des conditions inappropriées.
- Les **erreurs dues à la méthode** résultent du comportement chimique ou physique non idéal des systèmes analytiques.
- Les **erreurs personnelles** sont dues au manque de soin, à l'inattention ou à l'incompétence de l'expérimentateur.

Les erreurs instrumentales

Tous les dispositifs de mesure peuvent être à l'origine d'erreurs systématiques. Ainsi, les pipettes, les burettes et les fioles jaugées peuvent contenir ou délivrer des volumes légèrement différents de ce qu'indiquent leurs graduations. Ces différences peuvent résulter

*N.d.tr. : en anglais : *outlier*.
*N.d.tr. : en anglais : *bias*.

de l'utilisation de la verrerie à une température relativement différente de la température d'étalonnage, de déformations des parois du récipient dues au chauffage lors du séchage, d'erreurs dans l'étalonnage initial, ou de la présence de contaminants sur les surfaces internes des récipients. L'étalonnage élimine la plupart de ce type d'erreurs systématiques.

Les appareils électroniques sont également sujets à des erreurs systématiques qui ont plusieurs origines. Par exemple, des erreurs peuvent apparaître lorsque la tension d'une alimentation sur piles diminue au cours du temps. Des erreurs peuvent être liées à un étalonnage trop peu fréquent ou incorrect. L'expérimentateur peut aussi utiliser un appareil dans des conditions qui augmentent les erreurs. Par exemple, un pH-mètre utilisé en milieu très acide a tendance à présenter une erreur acide, comme on en discute dans le chapitre 21. Des variations de température provoquent des modifications de nombreux composants électroniques, ce qui peut conduire à des dérives et des erreurs. Quelques appareils sont sensibles au bruit induit par le courant du réseau, et ce bruit peut affecter la précision et l'exactitude. Dans beaucoup de cas, les erreurs de ce type peuvent être détectées et corrigées.

Les erreurs dues à la méthode

Le comportement chimique ou physique non idéal des réactifs et des réactions sur lesquels repose une analyse peut être à l'origine d'erreurs systématiques dues à la méthode. Ces causes de non idéalité comprennent la lenteur de certaines réactions, le fait que d'autres ne soient pas complètes, l'instabilité de certaines espèces, la non spécificité de la plupart des réactifs et l'existence éventuelle de réactions secondaires qui interfèrent avec la mesure. Par exemple, une erreur courante dans les analyses volumétriques résulte du petit excès de réactif nécessaire pour qu'un indicateur subisse le changement de couleur qui signale le point d'équivalence. L'exactitude de ce type d'analyse est donc limitée par le phénomène même qui rend le titrage possible.

Un autre exemple de ce type d'erreur est illustré par les données de la figure 5-3, où les résultats des analystes 3 et 4 révèlent un biais négatif qui peut être lié à la nature chimique de l'échantillon, l'acide nicotinique. La méthode analytique utilisée consiste à décomposer des échantillons organiques dans l'acide sulfurique concentré et chaud, ce qui transforme l'azote des échantillons en sulfate d'ammonium. Pour augmenter la vitesse de décomposition, on ajoute souvent un catalyseur, comme de l'oxyde mercurique ou un sel de sélénium ou de cuivre. La quantité d'ammoniac dans le sulfate d'ammonium est finalement déterminée dans l'étape de mesure. L'expérience a montré que les composés contenant un cycle pyridine comme l'acide nicotinique (voir structure, page 86) ne sont pas complètement décomposés par l'acide sulfurique. Avec ces composés, on emploie du sulfate de potassium pour augmenter la température d'ébullition. Les échantillons contenant des liaisons N–O ou N–N doivent être prétraités ou soumis à des conditions réductrices.[3] Sans ces précautions, on obtient des résultats trop faibles. Il est très probable que les erreurs négatives $(\overline{x}_3 - x_r)$ et $(\overline{x}_4 - x_r)$ de la figure 5-3 soient des erreurs systématiques imputables à une décomposition incomplète des échantillons.

Parmi les trois types d'erreurs systématiques rencontrées dans une analyse chimique, les erreurs dues à la méthode sont habituellement les plus difficiles à détecter et à corriger.

Les erreurs inhérentes à une méthode sont souvent difficiles à détecter et sont donc les plus gênantes parmi les trois types d'erreurs systématiques.

Les erreurs personnelles

Le daltonisme est un bon exemple de handicap qui est à la base d'erreurs personnelles lors d'une analyse volumétrique. Un chimiste analyste célèbre, qui était daltonien, engagea sa femme au laboratoire pour l'aider à détecter les variations de couleur des points de fin de titrage.

Beaucoup de mesures nécessitent des jugements personnels, comme l'estimation de la position d'une aiguille entre deux graduations, de la couleur d'une solution au point de fin de titrage, ou du niveau d'un liquide par rapport au trait d'une pipette ou d'une burette (voir figure 6-5, page 116). Des jugements de ce type font souvent l'objet d'erreurs systématiques unidirectionnelles. Ainsi, une personne peut lire la position d'une aiguille systématiquement trop haut, une autre peut déclencher un chronomètre

[3] J.A. Dean, *Analytical Chemistry Handbook*, New York: McGrawHill, 1995, section 17, p. 17.4.

un peu trop tard et une troisième peut être peu sensible aux variations de couleur, ce qui l'amène à utiliser trop de réactif dans d'une analyse volumétrique. Les procédures analytiques doivent toujours être adaptées pour que les handicaps physiques connus de l'analyste ne causent que des erreurs négligeables. L'automatisation des procédures analytiques peut éliminer les erreurs de ce type.

Une cause universelle d'erreurs personnelles est le *préjugé* ou le *biais*. En dépit de leur bonne foi, la plupart des expérimentateurs ont inconsciemment une tendance naturelle à estimer les lectures des graduations dans un sens qui améliore la précision d'une série de résultats. Ils peuvent aussi avoir une idée préconçue de la valeur réelle de la mesure et rapprocher inconsciemment les résultats de cette valeur. Le biais pour un nombre est une autre source d'erreur personnelle qui varie énormément d'une personne à l'autre. Lors de l'estimation de la position d'une aiguille sur un cadran, le biais le plus couramment observé est une préférence pour les chiffres 0 et 5. Il est aussi courant de préférer les petits chiffres aux grands et les nombres pairs aux impairs. L'automatisation et l'informatisation des appareillages peuvent également éliminer cette forme de biais.

L'affichage digital sur les pH-mètres, les balances analytiques et les autres instruments électroniques élimine le biais pour certains nombres car aucun jugement n'est impliqué lors de la lecture. Toutefois, beaucoup de ces dispositifs affichent des résultats qui comportent trop de chiffres significatifs. L'arrondi des chiffres non significatifs peut aussi introduire des biais (voir paragraphe 6D-1).

5B-2 L'effet des erreurs systématiques sur les résultats analytiques

Les erreurs systématiques peuvent être **constantes** ou **proportionnelles**. L'amplitude d'une erreur constante ne dépend pas de la grandeur de la quantité mesurée. Dans le cas d'erreurs constantes, lorsqu'on modifie la taille de l'échantillon, l'erreur absolue ne change pas, mais l'erreur relative varie. Les erreurs proportionnelles augmentent ou diminuent proportionnellement à la taille de l'échantillon analysé. Dans le cas d'erreurs proportionnelles, l'erreur absolue varie avec la taille de l'échantillon, mais l'erreur relative reste constante.

Les **erreurs constantes** sont indépendantes de la taille de l'échantillon analysé.
Les **erreurs proportionnelles** diminuent ou augmentent selon la taille de l'échantillon.

Les erreurs constantes

Les erreurs constantes sont d'autant plus gênantes que la grandeur mesurée est petite. Ce comportement est illustré par l'effet des pertes dues à la solubilité sur les résultats d'une analyse gravimétrique, comme le montre l'exemple 5-2.

EXEMPLE 5-2

Supposez qu'on perde 0,50 mg de précipité lorsqu'on le traite avec 200 mL de liquide de lavage. Si le précipité pèse 500 mg, l'erreur relative due à la perte par solubilité vaut $-(0{,}50/500) \times 100\% = -0{,}1\%$. Si l'on perd la même quantité à partir de 50 mg de précipité, l'erreur relative vaut $-1{,}0\%$.

L'excès de réactif nécessaire au virage d'un indicateur lors d'un titrage est un autre exemple d'erreur constante. Ce volume, généralement petit, est le même quel que soit le volume total de réactif requis pour le titrage. De nouveau, l'erreur relative dans ce cas est d'autant plus importante que le volume total est faible. Un moyen de minimiser l'effet d'une erreur constante est d'augmenter la taille de l'échantillon jusqu'à ce que l'erreur soit acceptable.

Les erreurs proportionnelles

Une cause fréquente d'erreurs proportionnelles est la présence de contaminants interférants dans l'échantillon. Par exemple, une méthode largement utilisée pour le dosage du cuivre est basée sur la réaction de l'ion cuivre(II) avec l'iodure de potassium pour donner de l'iode (voir paragraphes 20B-2, 38H-3 et 38H-4). On mesure ensuite la quantité d'iode qui est proportionnelle à la quantité de cuivre. Si l'ion fer(III) est présent, il peut aussi

réagir avec l'iodure de potassium pour libérer de l'iode. Si aucune mesure n'est prise pour éviter cette interférence, on obtient un pourcentage en cuivre trop élevé, car l'iode produit est une mesure du cuivre(II) *et* du fer(III) présents dans l'échantillon. L'importance de cette erreur dépend de la *proportion* de contamination par le fer, qui est indépendante de la taille de l'échantillon analysé : si le volume de la prise était doublé, la quantité d'iode libérée par le cuivre et par le fer contaminant serait aussi doublée. Dès lors, la valeur du pourcentage de cuivre mesuré de cette façon est indépendante de la taille de la prise.

5B-3 La détection des erreurs systématiques instrumentales et personnelles

Quelques erreurs instrumentales systématiques peuvent être découvertes et corrigées par étalonnage. Il est toujours souhaitable d'étalonner régulièrement l'équipement, car la réponse de la plupart des appareils change au cours du temps à cause du vieillissement, de la corrosion ou du mauvais entretien. Beaucoup d'erreurs instrumentales systématiques comportent des interférences dans lesquelles une espèce présente dans l'échantillon affecte la réponse de l'analyte. Un simple étalonnage ne pallie pas ces effets. Par contre, on peut utiliser les méthodes décrites dans le paragraphe 8D-3 lorsqu'il existe de tels effets d'interférence.

Après avoir noté une valeur dans le cahier de laboratoire, beaucoup de scientifiques effectuent habituellement une seconde lecture, pour s'assurer de l'exactitude de leur transcription.

La plupart des erreurs personnelles peuvent être minimisées en travaillant avec soin et rigueur. C'est une bonne habitude que de vérifier systématiquement les valeurs lues sur les instruments, les notes consignées dans le cahier de laboratoire ainsi que les calculs. On peut généralement éviter les erreurs qui résultent d'un handicap physique connu en choisissant soigneusement la méthode analytique ou en utilisant une procédure automatisée.

5B-4 La détection des erreurs systématiques dues à la méthode

Il est particulièrement difficile de détecter le biais d'une méthode analytique. On peut utiliser quelques-uns des moyens suivants pour identifier et corriger une erreur systématique de ce type.

Analyse d'échantillons étalons

La meilleure manière d'estimer le biais d'une méthode analytique consiste à analyser des **matériaux de référence étalons*** qui contiennent un ou plusieurs analytes dont on connaît la concentration exacte. Les matériaux de référence étalons s'obtiennent de plusieurs manières.

Les **matériaux de référence étalons** sont des substances vendues notamment par le *National Institute of Standards and Technology (NIST)* qui sont garanties contenir des quantités spécifiées d'un ou de plusieurs analytes.

Les matériaux étalons peuvent parfois être préparés par synthèse. Dans ce cas, on mesure soigneusement des quantités de constituants purs d'un matériau, puis on les mélange pour obtenir un échantillon homogène dont la composition est calculée à partir des quantités prélevées. La composition globale d'un matériau étalon synthétique doit être proche de celle des échantillons à analyser. Il faut s'assurer que la concentration exacte de l'analyte soit connue exactement. Malheureusement, un étalon synthétique ne présente pas d'interférences imprévues de sorte que l'exactitude des dosages peut ne pas être connue. Par conséquent, cette approche n'est pas pratique.

Plusieurs firmes gouvernementales et industrielles peuvent fournir des matériaux de référence étalons. Ainsi, le *National Institute of Standards and Technology (NIST)* (anciennement *National Bureau of Standards*) offre plus de 1300 matériaux de référence étalons comprenant des roches et des minéraux, des mélanges gazeux, des verres, des

*N.d.tr. : en anglais : *standard reference materials (SRM)*.

mélanges d'hydrocarbures, des polymères, des poussières urbaines, des eaux de pluie et des sédiments de rivière.[4] La concentration des constituants dans ces matériaux a été déterminée de l'une de ces trois manières : (1) analyse par une méthode de référence préalablement validée, (2) analyse par plusieurs méthodes indépendantes et fiables, ou (3) analyse par un réseau de laboratoires associés, techniquement compétents et particulièrement bien informés sur le matériau étudié. Plusieurs entreprises commerciales proposent également des matériaux analysés destinés à tester les méthodes.[5]

Souvent, l'analyse des matériaux de référence étalons donne des résultats qui diffèrent de la valeur présumée. Dès lors se pose la question de savoir si cette différence est due à un biais ou à une erreur aléatoire. Dans le paragraphe 7B-1, on expose un test statistique qui permet de répondre à cette question.

© Krasimir Juraga

Matériaux de référence étalons du NIST.

Lorsqu'on utilise des matériaux de référence étalons, il est souvent difficile de séparer le biais de l'erreur aléatoire ordinaire.

Analyse indépendante

Si l'on ne dispose pas d'échantillons étalons, on peut recourir à une seconde méthode analytique indépendante et fiable parallèlement à la méthode testée. La méthode indépendante doit différer le plus possible de celle qui est évaluée afin de minimiser la possibilité qu'un facteur commun dans l'échantillon ait le même effet sur les deux méthodes. Dans ce cas aussi, un test statistique doit être utilisé pour déterminer si la différence éventuellement observée résulte d'erreurs aléatoires dans les deux méthodes ou d'un biais dans la méthode étudiée (voir paragraphe 7B-2).

Dosages à blanc

Un **blanc*** contient les réactifs et les solvants utilisés lors d'un dosage, à l'exception de l'analyte lui-même. Souvent, on incorpore plusieurs constituants de l'échantillon pour simuler l'environnement de l'analyte, qu'on appelle la **matrice de l'échantillon**. Dans un dosage à blanc, toutes les étapes de l'analyse sont effectuées sur le blanc. Ensuite ces résultats sont utilisés pour corriger les mesures sur l'échantillon. Les dosages à blanc révèlent des erreurs dues à des contaminants interférents provenant des réactifs et des récipients utilisés dans l'analyse. Les blancs permettent également de corriger les données des titrages en évaluant l'excès de réactif requis pour détecter le virage de l'indicateur.

Un **blanc** est une solution qui contient le solvant et tous les réactifs utilisés lors d'une analyse, à l'exception de l'échantillon lui-même. Lorsque c'est possible, le blanc peut aussi contenir des constituants simulant la matrice de l'échantillon.

Le terme **matrice** se réfère à l'ensemble des constituants de l'échantillon.

Variation de la taille de l'échantillon

L'exemple 5-2 de la page 89 montre que lorsque la taille d'une prise augmente, l'influence d'une erreur constante diminue. Par conséquent, on peut souvent détecter des erreurs constantes en faisant varier la taille de l'échantillon.

QUESTIONS ET PROBLÈMES

5-1. Expliquez la différence entre
- *(a) erreur aléatoire et erreur systématique
- (b) erreur constante et erreur proportionnelle
- *(c) erreur absolue et erreur relative
- (d) moyenne et médiane

***5-2.** Suggérez deux sources d'erreur systématique et deux sources d'erreur aléatoire lors de la mesure de la largeur d'une table de 3 m avec une règle métallique de 1 m.

5-3. Citez trois types d'erreurs systématiques.

***5-4.** Décrivez au moins trois erreurs systématiques qui peuvent se produire lors de la pesée d'un solide sur une balance analytique.

***5-5.** Décrivez au moins trois manières par lesquelles une erreur systématique peut se produire lorsqu'on emploie une pipette pour transférer un volume connu de liquide.

---

[4] Voir U.S. Department of Commerce, *NIST Standard Reference Materials Catalog*, éd. 2011, NIST Special Publication 260, Washington, D.C.: U.S.Government Printing Office, 2011 ; voir aussi http://www.nist.gov.

[5] Par exemple, dans le domaine des sciences cliniques et biologiques , voir Sigma-Aldrich Chemical Co., 3050 Spruce St., St. Louis, MO 63103, ou Bio-Rad Laboratories, 1000 Alfred Nobel Dr., Hercules, CA 94547.

*N.d.tr. : en anglais : *blank*.

5-6. Comment détecte-t-on des erreurs systématiques dues à la méthode ?

***5-7.** Quels types d'erreurs systématiques peut-on détecter en faisant varier la taille de l'échantillon ?

5-8. Une méthode d'analyse donne des masses d'or qui sont trop faibles de 0,4 mg. Calculez l'erreur relative en pour-cent causée par cette incertitude si la masse d'or dans l'échantillon vaut

*(a) 500 mg (b) 250 mg
*(c) 150 mg (d) 70 mg

***5-9.** La méthode décrite dans le problème 5-8 doit être utilisée pour l'analyse de minerais dont la teneur est d'environ 1,2% en or. Calculez la masse minimale d'échantillon qu'il faut prendre pour que l'erreur relative résultant d'une perte de 0,4 mg soit inférieure à

*(a) – 0,1% (b) – 0,4%
*(c) – 0,8% (d) – 1,1%

5-10. Le changement de couleur d'un indicateur chimique nécessite un surtitrage de 0,03 mL. Calculez l'erreur relative en pour-cent si le volume titrant total vaut

*(a) 50,00 mL *(b) 10,00 mL
*(c) 25,00 mL (d) 30,00 mL

5-11. Une perte de 0,4 mg de Zn se produit au cours d'une analyse de cet élément. Calculez l'erreur relative en pour-cent due à cette perte si la masse de Zn dans l'échantillon vaut

*(a) 30 mg (b) 150 mg
*(c) 300 mg (d) 500 mg

5-12. Trouvez la moyenne et la médiane de chacun des ensembles de données suivants. Déterminez l'écart à la moyenne pour chaque donnée au sein de chaque ensemble et trouvez l'écart moyen de chaque série. Utilisez une feuille de calcul si vous le désirez.

*(a) 0,0110 0,0104 0,0105
(b) 24,53 24,68 24,77 24,81 24,73
*(c) 188 190 194 187
(d) $4{,}52 \cdot 10^{-3}$ $4{,}47 \cdot 10^{-3}$
$4{,}63 \cdot 10^{-3}$ $4{,}48 \cdot 10^{-3}$
$4{,}53 \cdot 10^{-3}$ $4{,}58 \cdot 10^{-3}$
*(e) 39,83 39,61 39,25 39,68
(f) 850 862 849 869 865

5-13. Problème défi. Richards et Williard ont déterminé la masse atomique du lithium et rassemblé les données suivantes.[6]

Expérience	Masse molaire /g mol^{-1}
1	6,9391
2	6,9407
3	6,9409
4	6,9399
5	6,9407
6	6,9391
7	6,9406

(a) Trouvez la masse molaire moyenne déterminée par ces auteurs.
(b) Trouvez la masse atomique médiane.
(c) En supposant que la valeur actuellement acceptée pour la masse atomique du lithium est la vraie valeur, calculez l'erreur absolue et le pourcentage d'erreur relative sur la valeur moyenne déterminée par Richards et Willard.
(d) Trouvez dans la littérature chimique au moins trois valeurs de la masse atomique du lithium déterminées depuis 1910 et classez-les chronologiquement dans un tableau ou dans une feuille de calcul avec les valeurs obtenues depuis 1817 données dans le tableau de la page 10 de l'article de Richards et Willard. Construisez un graphique de la masse atomique en fonction de l'année pour illustrer comment la masse atomique du lithium a varié au cours des deux derniers siècles. Suggérez des raisons possibles du brusque changement de la valeur vers 1830.
(e) Les expériences incroyablement détaillées décrites par Richards et Willard suggèrent qu'il est improbable que des changements majeurs de la masse atomique du lithium puissent se produire. Discutez cette affirmation à la lumière de votre calcul en (c).
(f) Quels facteurs ont conduit à des changements de la masse atomique du lithium depuis 1910 ?
(g) Comment détermineriez-vous l'exactitude d'une masse atomique ?

[6] T. W. Richards et H. H. Williard, *J. Am. Chem. Soc.*, **1910**, *32*, 4, **DOI**:10.1021/ja01919a002.

CHAPITRE 6

Les erreurs aléatoires dans l'analyse chimique

Les distributions de probabilités discutées dans ce chapitre sont fondamentales pour l'utilisation de statistiques permettant d'estimer la fiabilité de données et de tester des hypothèses. Le quinconce présent dans la partie supérieure de la photo est un dispositif mécanique qui forme une distribution normale de probabilité. Toutes les 10 minutes, 30 000 balles tombent du sommet de la machine qui contient un motif régulier de chevilles destinées à dévier les balles de manière aléatoire. Chaque fois qu'une balle heurte une cheville, elle a une chance sur deux de tomber à gauche ou à droite. Après que chaque balle soit passée à travers le réseau de chevilles, elle tombe dans un des casiers verticaux transparents. La hauteur de la colonne de balles dans chaque casier est proportionnelle à la probabilité qu'une balle aboutisse dans un casier donné. La courbe continue représentée dans la partie inférieure de la photo représente la distribution des probabilités.

Museum of Science, Boston

Quel que soit le soin apporté par l'expérimentateur, chaque mesure est affectée par des erreurs aléatoires. Dans ce chapitre, on considère les sources d'erreurs aléatoires, la détermination de leur grandeur et leurs effets sur les résultats calculés dans les analyses chimiques. On introduit aussi la convention des chiffres significatifs et on illustre leur utilisation dans la présentation des résultats analytiques.

6A NATURE DES ERREURS ALÉATOIRES

Des erreurs aléatoires, ou indéterminées, ne peuvent jamais être totalement éliminées et sont souvent la principale source d'imprécision dans un dosage. Les erreurs aléatoires sont causées par les nombreux paramètres incontrôlables qui accompagnent chaque mesure. En général, la plupart des sources d'erreurs aléatoires ne peuvent pas être vraiment identifiées. Même si l'on peut identifier des sources d'erreurs aléatoires, il est souvent impossible de les mesurer parce que la plupart sont tellement petites qu'elles ne peuvent pas être détectées individuellement. Toutefois, l'effet cumulatif des incertitudes individuelles est la cause de la distribution aléatoire des données d'une série de mesures autour de leur moyenne. Ainsi, la dispersion des données des figures 5-1 et 5-3 est directement liée à l'accumulation de petites incertitudes aléatoires. On a transposé les données de l'azote de Kjeldahl de la figure 5-3 dans un diagramme tridimensionnel représenté sur la **figure 6-1** de manière à mieux voir la précision et l'exactitude de chaque analyste. Notez que l'erreur aléatoire des résultats des analystes 2 et 4 est beaucoup plus grande que celle des résultats des analystes 1 et 3. Les résultats de l'analyste 3 montrent une bonne précision, mais une mauvaise exactitude. Les résultats de l'analyste 1 montrent une excellente précision et une bonne exactitude.

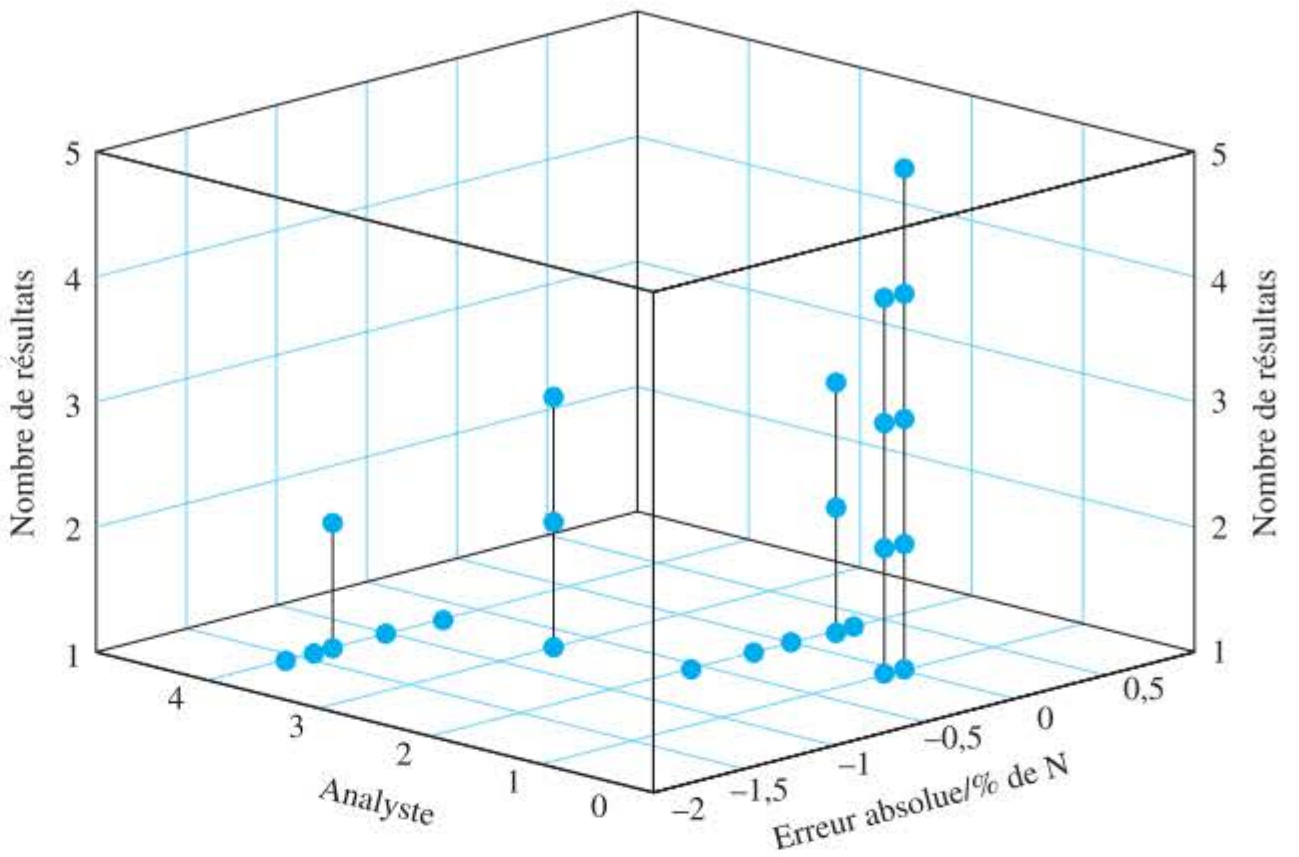


Figure 6-1 Diagramme tridimensionnel montrant l'erreur absolue dans le dosage Kjeldahl de l'azote par quatre analystes différents. Notez que les résultats de l'analyste 1 sont précis et exacts. Les résultats de l'analyste 3 sont précis, mais l'erreur absolue est importante. Les résultats des analystes 2 et 4 sont à la fois imprécis et inexacts.

6A-1 Origines des erreurs aléatoires

Pour comprendre comment de petites incertitudes indétectables produisent une erreur aléatoire détectable, imaginons une situation où seulement quatre petites erreurs aléatoires se combinent pour donner une erreur globale. On supposera que chaque erreur a une probabilité égale de se produire et qu'elle modifie le résultat final d'une quantité fixe $\pm U$.

Le **tableau 6-1** montre toutes les combinaisons possibles des quatre erreurs et les écarts à la valeur moyenne qui en résultent. Notez qu'une seule combinaison conduit à

TABLEAU 6-1

Combinaisons possibles de quatre incertitudes égales

Combinaisons des incertitudes	Grandeur de l'erreur aléatoire	Nombre de combinaisons	Fréquence relative
$+U_1+U_2+U_3+U_4$	$+4U$	1	1/16 = 0,0625
$-U_1+U_2+U_3+U_4$ $+U_1-U_2+U_3+U_4$ $+U_1+U_2-U_3+U_4$ $+U_1+U_2+U_3-U_4$	$+2U$	4	4/16 = 0,250
$-U_1-U_2+U_3+U_4$ $+U_1+U_2-U_3-U_4$ $+U_1-U_2+U_3-U_4$ $-U_1+U_2-U_3+U_4$ $-U_1+U_2+U_3-U_4$ $+U_1-U_2-U_3+U_4$	0	6	6/16 = 0,375
$+U_1-U_2-U_3-U_4$ $-U_1+U_2-U_3-U_4$ $-U_1-U_2+U_3-U_4$ $-U_1-U_2-U_3+U_4$	$-2U$	4	4/16 = 0,250
$-U_1-U_2-U_3-U_4$	$-4U$	1	1/16 = 0,0625

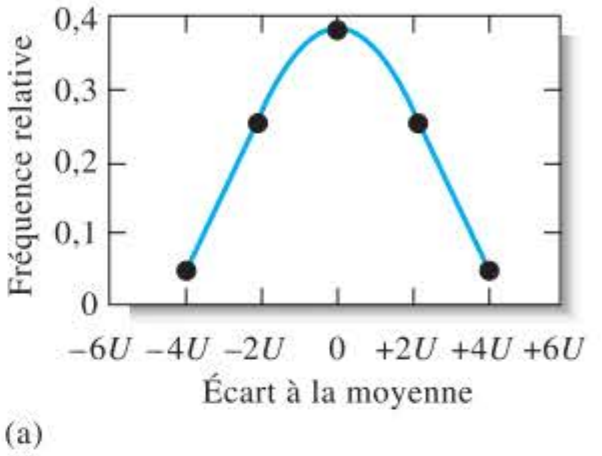
Unless otherwise noted, all content on this page is © Cengage Learning.

un écart de + 4 *U*, quatre combinaisons donnent un écart de + 2 *U* et six, un écart de 0 *U*. Les erreurs négatives sont dans les mêmes proportions. Le rapport 1:4:6:4:1 indique la probabilité d'observer chaque écart. Si l'on effectue un nombre suffisant de mesures, on peut s'attendre à une distribution des fréquences comparable à celle qui est représentée sur la **figure 6-2a**. Notez que l'ordonnée du graphique est la fréquence relative des cinq combinaisons possibles.

La **figure 6-2b** montre la distribution théorique dans le cas de 10 incertitudes de même grandeur. On voit à nouveau que la plus grande probabilité correspond à un écart nul par rapport à la moyenne. Par contre, un écart maximal de 10 *U* ne se produit qu'une seule fois sur 500 mesures.

Lorsqu'on applique la même procédure à un très grand nombre d'erreurs individuelles, on obtient une courbe en forme de cloche comme celle de la **figure 6-2c**. Cette courbe est appelée **courbe de Gauss** ou **courbe normale d'erreur**.

Dans notre exemple, toutes les incertitudes ont la même grandeur. Cette restriction n'est pas nécessaire pour dériver l'équation d'une courbe de Gauss.



(a)

6A-2 Distribution des résultats expérimentaux

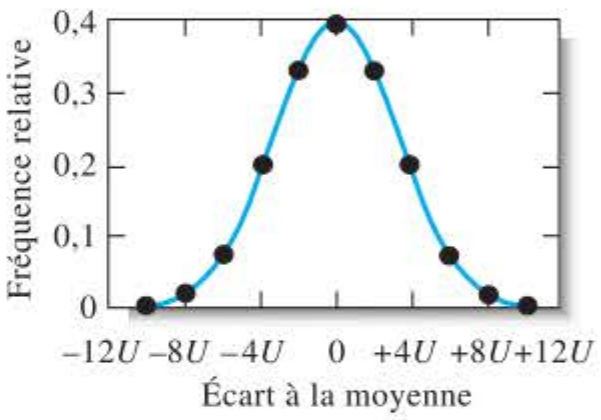
Dans la plupart des analyses quantitatives, on observe que la distribution d'une série de données expérimentales est proche de la courbe de Gauss représentée sur la figure 6-2c. À titre d'exemple, considérons les données du **tableau 6-2** pour l'étalonnage d'une pipette de 10 mL.[1] Dans cette expérience, on pèse un petit flacon avec son bouchon, puis, à l'aide de la pipette, on transvase 10 mL d'eau dans le récipient qui est ensuite bouché. Enfin, le flacon, le bouchon et l'eau sont à nouveau pesés. La température de l'eau est également mesurée afin de déterminer sa masse volumique. La masse de l'eau est obtenue en soustrayant les deux masses ; cette différence divisée par la masse volumique de l'eau donne le volume délivré par la pipette. L'expérience a été répétée 50 fois.

Les données du tableau 6-2 peuvent être obtenues par un analyste expérimenté qui effectue des pesées au milligramme près (ce qui correspond à 0,001 mL) sur un trébuchet et qui prend soin d'éviter toute erreur systématique. Même ainsi, les résultats sont compris entre 9,969 et 9,994 mL. Cet **étalement** de 0,025 mL des données résulte directement d'une accumulation de toutes les incertitudes aléatoires inhérentes à l'expérience.

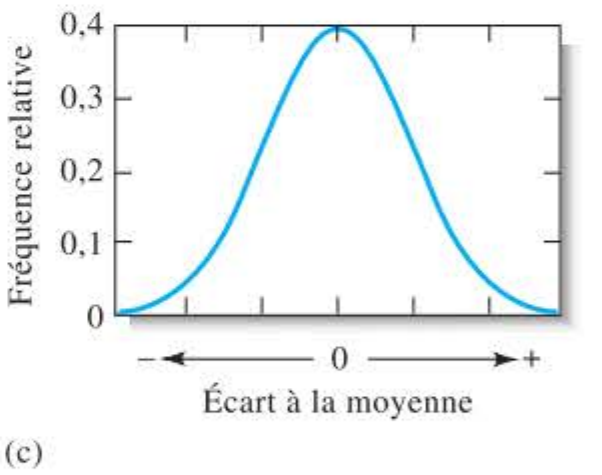
Il est plus facile de visualiser les informations du tableau 6-2 en classant les résultats selon leur fréquence, comme dans le **tableau 6-3**, où l'on a compté le nombre de données qui se situent dans une série de compartiments adjacents de 0,003 mL et où l'on a calculé le pourcentage de mesures dans chaque compartiment. Notez que 26% des volumes sont compris entre 9,981 et 9,983 mL, c'est-à-dire dans le compartiment qui contient la valeur moyenne et la médiane de 9,982 mL. Notez également que plus de la moitié des résultats sont à moins de ± 0,004 mL de cette moyenne.

La distribution de fréquence des données du tableau 6-3 est présentée sous la forme d'un graphique en bâtonnets, ou **histogramme** (*A* sur la **figure 6-3**). Lorsque le nombre de mesures augmente, on peut imaginer que l'histogramme tend vers la forme de la courbe continue *B* de la figure 6-3. Cette courbe est une gaussienne, ou courbe d'erreur normale, qui correspond à une série infinie de données. La gaussienne a la même valeur moyenne (9,982 mL), la même précision et la même aire sous la courbe que l'histogramme.

La distribution des résultats de mesures répétées, comme celles du tableau 6-2, résulte de nombreuses petites erreurs aléatoires indétectables individuellement qui



(b)



(c)

Figure 6-2 Distribution de fréquence pour des mesures comprenant (a) 4 incertitudes aléatoires, (b) 10 incertitudes aléatoires, et (c) un très grand nombre d'incertitudes aléatoires.

L'**amplitude**, ou **étendue**, d'une série de mesures est égale à la différence entre le résultat le plus élevé et le résultat le plus faible.

Un **histogramme** est un graphique à barres comme le graphique *A* de la figure 6-3.

[1] Voir paragraphe 38A-4 pour une expérience d'étalonnage d'une pipette.

Unless otherwise noted, all content on this page is © Cengage Learning.

TABLEAU 6-2

	A	B	C	D	E	F	G	H
1	Résultats de l'étalonnage d'une pipette de 10 mL*							
2	**Essai**	**Volume/ml**		**Essai**	**Volume/ml**		**Essai**	**Volume/ml**
3	1	9,988		18	9,975		35	9,976
4	2	9,973		19	9,980		36	9,990
5	3	9,986		20	9,994		37	9,988
6	4	9,980		21	9,992		38	9,971
7	5	9,975		22	9,984		39	9,986
8	6	9,982		23	9,981		40	9,978
9	7	9,986		24	9,987		41	9,986
10	8	9,982		25	9,978		42	9,982
11	9	9,981		26	9,983		43	9,977
12	10	9,990		27	9,982		44	9,977
13	11	9,980		28	9,991		45	9,986
14	12	9,989		29	9,981		46	9,978
15	13	9,978		30	9,969		47	9,983
16	14	9,971		31	9,985		48	9,980
17	15	9,982		32	9,977		49	9,983
18	16	9,983		33	9,976		50	9,979
19	17	9,988		34	9,983			
20	*Les données sont rapportées dans l'ordre de leur acquisition.							
21	Moyenne	9,982		Maximum	9,994			
22	Médiane	9,982		Minimum	9,969			
23	Écart-type	0,0056		Étalement	0,025			

* Pour les calculs sur Excel des grandeurs statistiques indiquées au bas du tableau 6-2, voir S. R. Crouch and F. J. Holler, *Applications of Microsoft ® Excel in Analytical Chemistry*, 2e éd., Belmont, CA: Brooks/Cole, 2014, ch. 2.

Une **gaussienne**, ou **courbe d'erreur normale**, est une courbe qui montre la distribution symétrique de données autour de la moyenne d'un nombre infini de données, comme celle de la figure 6-2c.

sont dues à des paramètres expérimentaux incontrôlables. Habituellement, ces petites erreurs ont tendance à se compenser et ont donc un effet minime sur la valeur moyenne. Cependant, elles agissent parfois toutes dans la même direction et induisent une erreur globale positive ou négative importante.

Les sources d'incertitudes aléatoires lors de l'étalonnage d'une pipette englobent (1) des appréciations visuelles, comme le niveau de l'eau par rapport au trait de la pipette et le niveau du mercure dans le thermomètre, (2) des variations du temps d'écoulement

TABLEAU 6-3

Distribution de la fréquence des données du tableau 6-2

Intervalle de volume/mL	Nombre dans l'intervalle	% dans l'intervalle
9,969–9,971	3	6
9,972–9,974	1	2
9,975–9,977	7	14
9,978–9,980	9	18
9,981–9,983	13	26
9,984–9,986	7	14
9,987–9,989	5	10
9,990–9,992	4	8
9,993–9,995	1	2
	total = 50	total = 100%

Unless otherwise noted, all content on this page is © Cengage Learning.

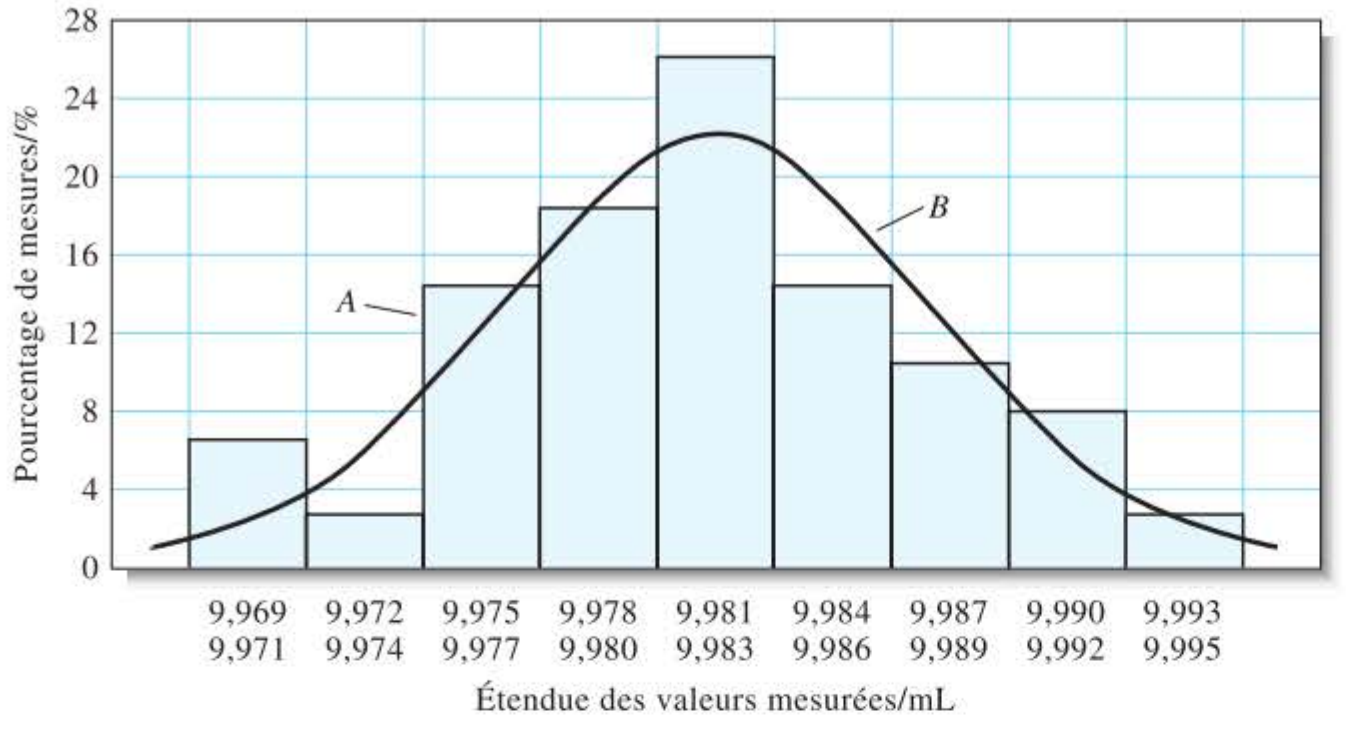


Figure 6-3 *A* est l'histogramme montrant la distribution des 50 résultats du tableau 6-3 et *B* est la courbe de Gauss calculée pour des données qui ont la même moyenne et le même écart-type que les données de l'histogramme.

et de l'angle de la pipette pendant l'écoulement, (3) des fluctuations de température qui affectent le volume de la pipette, la viscosité du liquide et les performances de la balance et (4) des vibrations et des courants d'air qui entraînent de petites modifications de lecture de la balance. Il est incontestable que de nombreuses autres sources d'incertitude aléatoire agissent aussi sur cette procédure d'étalonnage. Même une procédure aussi simple que l'étalonnage d'une pipette est affectée par beaucoup de petits paramètres incontrôlables. L'effet cumulatif de ces paramètres est responsable de la dispersion des résultats autour de la moyenne.

La distribution normale de données qui résultent d'un grand nombre d'expériences est illustré dans l'encadré 6-1.

ENCADRÉ 6-1

Pile ou face : une expérience d'étudiants pour illustrer une distribution normale

Si vous lancez 10 fois une pièce de monnaie, combien de fois tombera-t-elle du côté face ? Essayez et notez vos résultats. Répétez l'expérience. Vos résultats sont-ils les mêmes ? Demandez à des amis ou à des étudiants de votre classe de faire la même expérience et classez les résultats. Le tableau ci-dessous contient les résultats obtenus par plusieurs classes d'étudiants de chimie analytique sur une période de 18 ans.

Nombre de « côté face »	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Nombre d'étudiants	1	1	22	42	102	104	92	48	22	7	1

Ajoutez vos résultats à ceux du tableau et tracez un histogramme semblable à celui de la figure 6E-1. Calculez la moyenne et l'écart-type (voir paragraphe 6B-3) de vos résultats et comparez-les aux valeurs du graphique. La courbe représentée sur la figure est une courbe d'erreur normale pour une nombre infini d'essais avec la même moyenne et le même écart-type que les données. Notez que la moyenne de 5,06 est très proche de la valeur 5 que l'on peut prédire en se basant sur les lois de la probabilité. Lorsque le nombre d'essais augmente, l'histogramme se rapproche de la forme de la courbe et la moyenne tend vers 5.

Unless otherwise noted, all content on this page is © Cengage Learning.

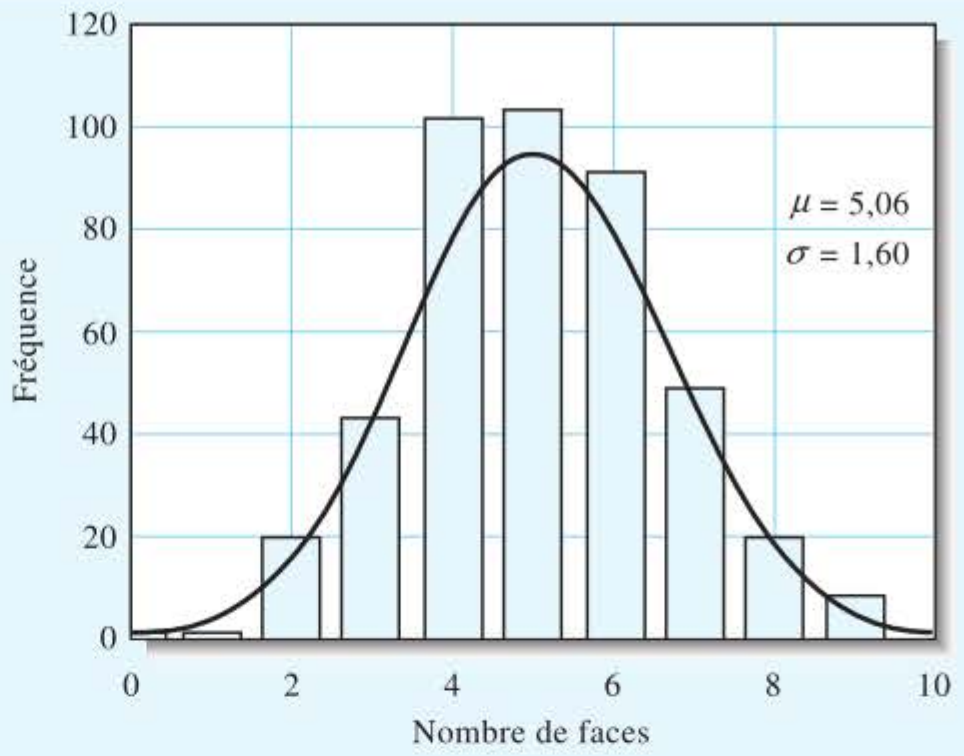


Figure 6E-1 Résultats d'une expérience de pile ou face effectuée par 442 étudiants.

L'analyse statistique ne révèle que des informations qui sont déjà présentes dans une série de données. Les statistiques *ne créent aucune information nouvelle*. Les méthodes statistiques permettent de classer et de caractériser des données de différentes manières et de juger leur qualité et leur utilité de manière objective et avisée.

6B TRAITEMENT STATISTIQUE DE L'ERREUR ALÉATOIRE

On peut utiliser des méthodes statistiques pour évaluer les erreurs aléatoires qui ont été présentées dans le paragraphe précédent. Habituellement, les analyses statistiques se basent sur l'hypothèse que les erreurs aléatoires des résultats analytiques suivent une distribution gaussienne, ou normale, comme celle qui est illustrée sur la figure 6-2c, par la courbe *B* de la figure 6-3 ou par la courbe de la figure 6E-1. Des données analytiques peuvent suivre des distributions non gaussiennes. Par exemple, les résultats d'expériences qui sont soit réussies, soit ratées, suivent des distributions binomiales. Les expériences de comptage radioactif ou de photons donnent des résultats qui suivent des distributions de Poisson, néanmoins, on utilise souvent une distribution gaussienne comme approximation de ces distributions. Cette approximation s'améliore avec le nombre d'expériences. En règle générale, si l'on a plus de 30 résultats et que les valeurs ne sont pas trop biaisées, on peut utiliser une distribution gaussienne. Dès lors, on basera entièrement cette discussion sur des erreurs aléatoires de distribution normale.

6B-1 Échantillons et populations

Une **population** est un ensemble de mesures qui intéressent l'expérimentateur, alors qu'un **échantillon** est un sous-ensemble de mesures choisies dans la population.

Habituellement, dans une étude scientifique, on tire des informations sur une **population** à partir d'observations effectuées sur un sous-ensemble ou **échantillon**. La population est l'ensemble de toutes les mesures utiles et doit être soigneusement définie par l'expérimentateur. Parfois, la population est finie et réelle, alors que dans d'autres cas, la population est hypothétique et conceptuelle par nature.

Comme exemple d'une population réelle, considérons une campagne de production de comprimés multivitaminés qui produit des centaines de milliers de cachets. Bien que la population soit finie, on n'a généralement ni le temps ni les moyens de contrôler la qualité de tous les comprimés. Par conséquent, on sélectionne un échantillon de cachets à analyser selon les principes d'échantillonnage statistique (voir paragraphe 8B). On déduit ensuite les caractéristiques de la population à partir de celles de l'échantillon.

Dans beaucoup de cas rencontrés en chimie analytique, la population est conceptuelle. Considérons par exemple le dosage du calcium dans de l'eau de distribution pour en déterminer la dureté. Dans ce cas, la population est très grande, presque infinie,

Unless otherwise noted, all content on this page is © Cengage Learning.

c'est le nombre de mesures qu'on pourrait faire si l'on analysait toute la réserve d'eau. De même, lors du dosage du glucose dans le sang d'un patient, on pourrait en principe effectuer un très grand nombre de mesures en utilisant tout le sang disponible. Dans les deux cas, le sous-ensemble de la population sélectionné pour l'analyse est l'échantillon. À nouveau, on déduit les caractéristiques de la population à partir de celles de l'échantillon. Il est donc très important de définir la population qui est caractérisée.

Les lois statistiques ont été établies pour des populations, mais on peut les utiliser pour des échantillons après modification appropriée. Ces modifications sont nécessaires pour les petits échantillons parce qu'un petit nombre de données ne peut pas être représentatif de toute la population. Dans la discussion suivante, on décrit d'abord la statistique gaussienne des populations. Ensuite, on montre comment cette relation peut être modifiée et appliquée à de petits échantillons de données.

Ne confondez pas l'**échantillon statistique** et l'**échantillon analytique**. Si l'on considère quatre échantillons prélevés dans la même eau de distribution et dont on dose la teneur en calcium, les quatre échantillons analytiques conduisent à quatre mesures choisies dans la population. Ils ne représentent donc qu'un seul échantillon statistique. Ceci est un double emploi malheureux du mot « échantillon ».

6B-2 Propriétés des courbes gaussiennes

La figure 6-4a montre deux courbes de Gauss où l'on porte la fréquence relative y des différents écarts à la moyenne en fonction de l'écart à la moyenne. Comme on le montre dans la marge, ces courbes peuvent être décrites par une équation qui ne contient que deux paramètres : μ, la **moyenne de la population**, et σ, l'**écart-type de la population**. Le terme **paramètre** se rapporte à des grandeurs telles que μ et σ qui définissent une population ou une distribution, contrairement à des grandeurs telles que les données x qui sont des **variables**. Le terme **statistique** se rapporte à l'estimation d'un paramètre à partir d'un échantillon de données, comme on le verra ci-dessous. La moyenne et l'écart-type de l'échantillon sont des exemples de statistiques permettant d'estimer respectivement les paramètres μ et σ.

L'équation d'une courbe gaussienne prend la forme

$$y = \frac{e^{-(x-\mu)^2/2\sigma^2}}{\sigma\sqrt{2\pi}}$$

La moyenne de la population μ et la moyenne de l'échantillon $\bar{x}$

Les scientifiques trouvent utile de distinguer la **moyenne de l'échantillon** et la **moyenne de la population μ**. La moyenne de l'échantillon $\bar{x}$ est la moyenne arithmétique d'un échantillon limité tiré d'une population de données. Elle est égale à la somme des valeurs mesurées divisée par le nombre de mesures, comme l'exprime l'équation 5-1, page 84. Dans cette équation, N représente le nombre de mesures dans l'échantillon. Par

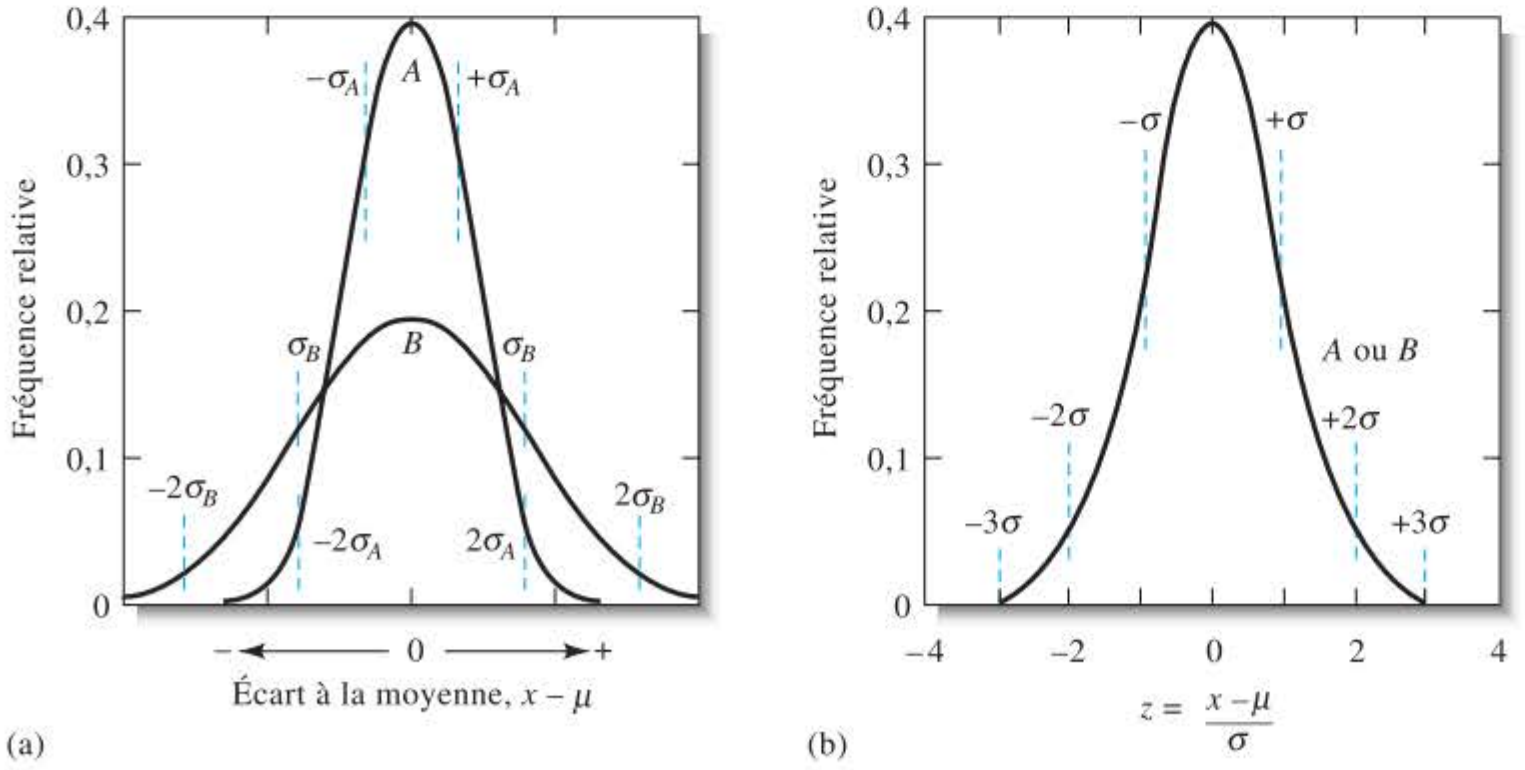


Figure 6-4 Courbes normales d'erreur. L'écart-type de la courbe B vaut deux fois celui de la courbe A, donc $\sigma_B = 2\sigma_A$. En (a) l'abscisse est l'écart à la moyenne $(x - \mu)$ en unités de mesure. En (b) l'abscisse est l'écart à la moyenne en unités de σ et les deux courbes A et B sont identiques.

Unless otherwise noted, all content on this page is © Cengage Learning.

La moyenne de l'échantillon $\bar{x}$ se trouve à l'aide de

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^{N} x_i}{N}$$

où N est le nombre de mesures dans l'échantillon. La même équation s'utilise pour calculer la moyenne de la population μ

$$\mu = \frac{\sum_{i=1}^{N} x_i}{N}$$

où N est le nombre total de mesures dans la population.

En l'absence d'erreur systématique, la moyenne de la population μ est la vraie valeur d'une quantité mesurée.

contre, la moyenne de la population μ est la moyenne réelle pour cette population. Elle est aussi définie par l'équation 5-1 à condition que N représente le nombre total de mesures dans la population. *En l'absence d'erreur systématique, la moyenne de la population est également la vraie valeur d'une quantité mesurée.* Pour souligner la différence entre les deux moyennes, la moyenne de l'échantillon est symbolisée par $\bar{x}$ et la moyenne de la population par μ. Le plus souvent, surtout lorsque N est petit, $\bar{x}$ diffère de μ car un petit échantillon de données peut ne pas représenter exactement sa population. Le plus souvent, on ne connaît pas μ et on doit déduire sa valeur à partir de $\bar{x}$. La différence probable entre $\bar{x}$ et μ diminue rapidement si l'on augmente le nombre de mesures constituant l'échantillon ; habituellement, cette différence devient négligeable dès que N atteint 20 à 30. Notez que la moyenne de l'échantillon $\bar{x}$ est une statistique qui permet d'estimer le paramètre de population μ.

L'écart-type de la population σ

L'**écart-type de la population** σ, qui est une mesure de la **précision** d'une population de données, est donné par l'équation

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N} (x_i - \mu)^2}{N}} \qquad (6\text{-}1)$$

Dans l'équation 6-1, la quantité $(x_i - \mu)$ est l'écart entre les résultats individuels x_i et la moyenne de la population μ ; comparez avec l'équation 6-4 qui s'utilise pour un échantillon de données.

où N est le nombre de données constituant la population.

Les deux courbes de la figure 6-4a se rapportent à deux populations de données qui ne diffèrent que par leurs écarts-types. L'écart-type des données correspondant à la courbe B, la plus basse et la plus étalée, vaut deux fois celui des mesures correspondant à la courbe A. La largeur de ces courbes est une mesure de la précision des deux séries de données. La précision des données qui conduisent à la courbe A est donc deux fois meilleure que celle des données qui sont représentées par la courbe B.

La **figure 6-4b** montre un autre type de courbe d'erreur normale où l'abscisse est une nouvelle variable, z, qui est définie par

$$z = \frac{(x - \mu)}{\sigma} \qquad (6\text{-}2)$$

La quantité z représente l'écart entre un résultat et la moyenne de la population de données, exprimé en unités d'écart-type. Elle est couramment donnée comme variable dans les tables statistiques, car c'est une grandeur sans dimension.

Notez que z est l'écart relatif entre un résultat et la moyenne, c'est-à-dire l'écart divisé par l'écart-type. Ainsi, lorsque $x - \mu = \sigma$, z est égal à un ; lorsque $x - \mu = 2\sigma$, z vaut deux, et ainsi de suite. Puisque z est l'écart à la moyenne exprimé en unités d'écart-type, un graphique de la fréquence relative en fonction de z donne une seule courbe de Gauss qui décrit toutes les populations de données indépendamment de l'écart-type. Par conséquent, la figure 6-4b est la courbe normale d'erreur pour les deux séries de données utilisées pour tracer les courbes A et B de la figure 6-4a.

L'équation d'une courbe d'erreur gaussienne est

$$y = \frac{e^{-(x-\mu)^2/2\sigma^2}}{\sigma\sqrt{2\pi}} = \frac{e^{-z^2/2}}{\sigma\sqrt{2\pi}} \qquad (6\text{-}3)$$

Comme il apparaît dans l'expression de la courbe d'erreur gaussienne, le carré de l'écart-type σ^2 est également important. On appelle cette grandeur la **variance** (voir paragraphe 6B-5).

Plusieurs propriétés générales caractérisent une courbe d'erreur normale : (a) la moyenne correspond au point central de fréquence maximale, (b) les écarts positifs et négatifs sont distribués symétriquement de part et d'autre du maximum, et (c) la fréquence diminue exponentiellement lorsque la valeur des écarts augmente. Il en résulte qu'on observe beaucoup plus souvent de petites incertitudes aléatoires que de très grandes.

Les aires sous une courbe gaussienne

L'encadré 6-2 montre que, quelle que soit sa largeur, 68,3% de l'aire sous une courbe gaussienne se trouve à moins d'un écart-type ($\pm 1\sigma$) de la moyenne μ. Dès lors, 68,3% des données qui constituent la population sont comprises entre ces limites. De plus, environ 95,4% de toutes les données sont à moins de 2σ de la moyenne et 99,7% à moins de 3σ. Sur la figure 6-4, les verticales en pointillés indiquent les aires limitées par $\pm 1\sigma$, $\pm 2\sigma$ et $\pm 3\sigma$.

Connaissant ces rapports de surface, on peut utiliser l'écart-type d'une population de données comme instrument de prédiction. Ainsi, on peut dire qu'il y a 68,3% de chances que l'incertitude aléatoire affectant une seule mesure soit inférieure à $\pm 1\sigma$. De même, il y a 95,4% de chances que l'erreur soit inférieure à $\pm 2\sigma$, et ainsi de suite. Le calcul des aires sous la courbe gaussienne est décrit dans l'encadré 6-2.

ENCADRÉ 6-2

Calcul des aires sous la courbe gaussienne

On se réfère souvent à l'aire comprise sous une courbe. Dans le contexte de la statistique, il est important de pouvoir déterminer l'aire sous une courbe gaussienne entre des limites définies. L'aire sous la courbe entre deux limites donne la probabilité qu'une valeur mesurée soit comprise entre ces limites. Une question pratique se pose : comment déterminer l'aire sous une courbe ? L'équation 6-3 décrit la courbe de Gauss en termes de la moyenne de la population μ et de l'écart-type σ ou de la variable z. Si l'on veut connaître l'aire sous la courbe entre -1σ et $+1\sigma$ autour de la moyenne, en fait, on cherche l'aire entre $\mu - \sigma$ et $\mu + \sigma$.

On peut effectuer cette opération par calcul puisque l'intégration d'une équation donne la surface sous la courbe décrite par l'équation. Dans ce cas, on veut trouver l'intégrale définie de $-\sigma$ à $+\sigma$.

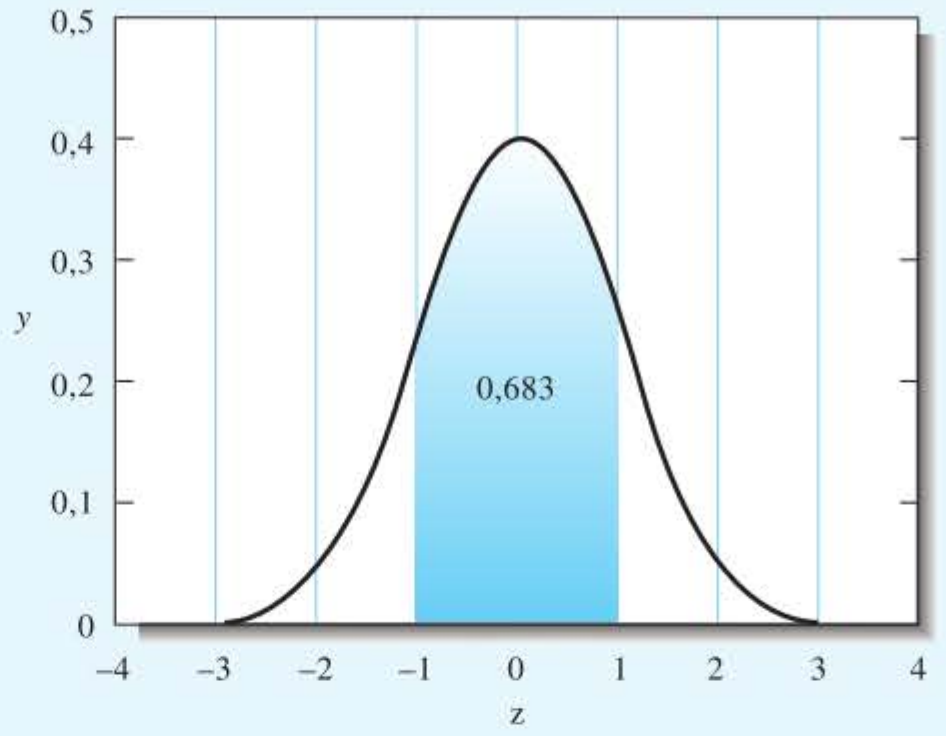
$$\text{aire} = \int_{-\sigma}^{\sigma} \frac{e^{-(x-\mu)^2/2\sigma^2}}{\sigma\sqrt{2\pi}}\, dx$$

Il est plus aisé d'utiliser la forme de l'équation 6-3 avec la variable z. L'équation devient alors

$$\text{aire} = \int_{-1}^{1} \frac{e^{-z^2/2}}{\sqrt{2\pi}}\, dz$$

Comme il n'y a pas de solution formelle, il faut évaluer numériquement l'intégrale. Le résultat est

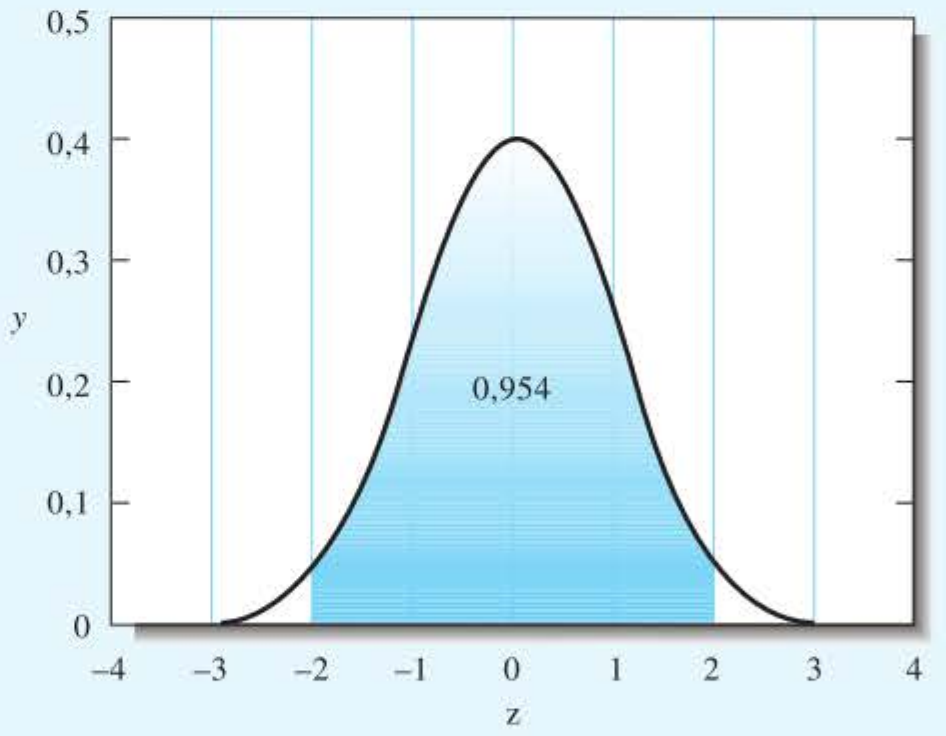
$$\text{aire} = \int_{-1}^{1} \frac{e^{-z^2/2}}{\sqrt{2\pi}}\, dz = 0{,}683$$



Courbe délimitant une aire de 0,683.

De même, si l'on veut connaître l'aire sous la courbe entre 2σ de part et d'autre de la moyenne, on calcule l'intégrale suivante.

$$\text{aire} = \int_{-2}^{2} \frac{e^{-z^2/2}}{\sqrt{2\pi}}\, dz = 0{,}954$$

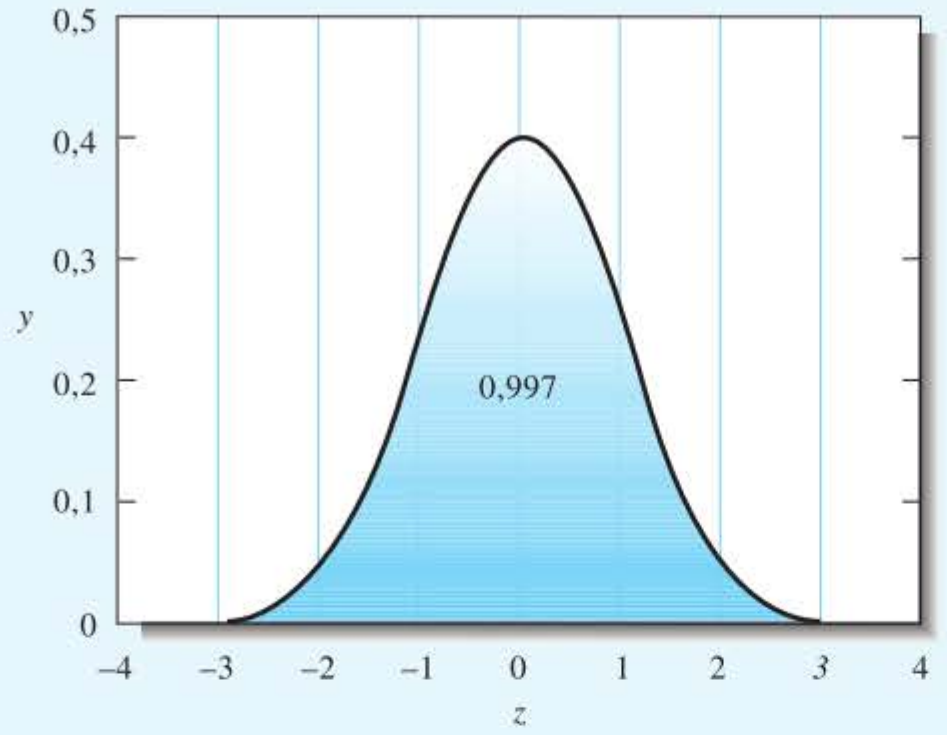


Courbe délimitant une aire de 0,954.

Pour $\pm 3\sigma$, on a

$$\text{aire} = \int_{-3}^{3} \frac{e^{-z^2/2}}{\sqrt{2\pi}}\, dz = 0{,}997$$

Unless otherwise noted, all content on this page is © Cengage Learning.



Courbe délimitant une aire de 0,997.

Enfin, il est important de connaître l'aire sous la courbe gaussienne totale, que l'on trouve par l'intégrale suivante :

$$\text{aire} = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-z^2/2}}{\sqrt{2\pi}}\, dz = 1$$

On peut voir par intégration que les aires sous la courbe de Gauss pour un, deux et trois écarts-types de part et d'autre de la moyenne valent respectivement 68,3%, 95,4% et 99,7% de l'aire totale comprise sous la courbe.

6B-3 L'écart-type de l'échantillon : une mesure de la précision

L'équation 6-1 doit être modifiée lorsqu'elle est appliquée à un petit échantillon de données. L'**écart-type de l'échantillon** s est donné par l'équation

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N}(x_i - \bar{x})^2}{N-1}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N} d_i^2}{N-1}} \qquad (6\text{-}4)$$

L'équation 6-4 s'applique à de petites séries de données. Elle dit : « Calculez les écarts à la moyenne d_i, élevez-les au carré, additionnez-les, divisez la somme par $N - 1$, et tirez la racine carrée. » La quantité $N - 1$ est appelée le **nombre de degrés de liberté.** Les calculatrices scientifiques possèdent généralement une fonction écart-type. La plupart peuvent trouver σ, l'écart-type de la population, et s, l'écart-type de l'échantillon. Pour les petites séries de données, il faut utiliser s, l'écart-type de l'échantillon.

où la grandeur $(x_i - \bar{x})$ représente l'écart d_i de la valeur x_i à la moyenne $\bar{x}$. Notez que l'équation 6-4 diffère de l'équation 6-1 de deux manières. D'abord, la moyenne de l'échantillon, $\bar{x}$, apparaît au numérateur au lieu de la moyenne de la population μ. Ensuite, le terme N de l'équation 6-1 est remplacé par le **nombre de degrés de liberté** $(N - 1)$. Si l'on utilise $(N - 1)$ au lieu de N, la valeur de s est une estimation non biaisée de l'écart-type σ. Si l'on n'effectue pas cette substitution, la valeur de s calculée sur la moyenne sera inférieure à la valeur réelle de l'écart-type σ ; en d'autres termes, s présentera un biais négatif (voir encadré 6-3).

La **variance de l'échantillon**, s^2, est aussi importante dans les calculs statistiques. C'est une estimation de la variance de la population, σ^2, comme on le voit dans le paragraphe 6B-5.

Unless otherwise noted, all content on this page is © Cengage Learning.

ENCADRÉ 6-3

La signification du nombre de degrés de liberté

Le nombre de degrés de liberté indique le nombre de mesures *indépendantes* qui entrent dans le calcul d'un écart-type. Lorsque μ est inconnu, il faut tirer deux grandeurs d'un ensemble de données : $\overline{x}$ et s. On utilise un degré de liberté pour calculer $\overline{x}$, car la somme algébrique des écarts individuels vaut zéro. Dès lors, lorsqu'on a calculé $N - 1$ écarts, le dernier est connu. Par conséquent, il suffit de $N - 1$ écarts pour fournir une mesure *indépendante* de la précision de l'ensemble. Si l'on n'utilise pas $N - 1$ pour calculer l'écart-type pour de petits échantillons, on obtient des valeurs de s qui sont en moyenne inférieures à l'écart-type réel σ.

Une variante de l'expression de l'écart-type de l'échantillon

Pour calculer s à l'aide d'une calculatrice qui ne possède pas la fonction écart-type, il est plus facile de transformer l'équation 6-4 de la manière suivante :

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N} x_i^2 - \frac{\left(\sum_{i=1}^{N} x_i\right)^2}{N}}{N-1}} \qquad (6\text{-}5)$$

L'exemple 6-1 montre comment utiliser l'équation 6-5 pour calculer s.

EXEMPLE 6-1

Les résultats suivants ont été obtenus lors d'une série de dosages de la teneur en plomb dans un échantillon de sang : 0,752, 0,756, 0,752, 0,751 et 0,760 ppm de Pb. Calculez la moyenne et l'écart-type de cette série de données.

Solution

Pour appliquer l'équation 6-4, on calcule Σx_i^2 et $(\Sigma x_i)^2/N$.

Échantillon	x_i	x_i^2
1	0,752	0,565504
2	0,756	0,571536
3	0,752	0,565504
4	0,751	0,564001
5	0,760	0,577600
	$\Sigma x_i = 3{,}771$	$\Sigma x_i^2 = 2{,}844145$

$$\overline{x} = \frac{\Sigma x_i}{N} = \frac{3{,}771}{5} \approx 0{,}754 \text{ ppm de Pb}$$

$$\frac{\left(\Sigma x_i\right)^2}{N} = \frac{(3{,}771)^2}{5} = \frac{14{,}220441}{5} = 2{,}8440882$$

Unless otherwise noted, all content on this page is © Cengage Learning.

En utilisant l'équation 6-5, on obtient

$$s = \sqrt{\frac{2{,}844145 - 2{,}8440882}{5-1}} = \sqrt{\frac{0{,}0000568}{4}} = 0{,}00377 \approx 0{,}004 \text{ ppm de Pb}$$

Notez la très faible différence entre Σx_i^2 et $(\Sigma x_i)^2/N$ dans l'exemple 6-1. Si l'on avait arrondi ces nombres avant de les soustraire, on aurait commis une erreur importante dans le calcul de s. Pour éviter cette source d'erreur, *on ne peut jamais arrondir un calcul d'écart-type avant la fin*. De plus, et pour la même raison, il ne faut jamais utiliser l'équation 6-5 pour calculer l'écart-type de nombres contenant plus de 4 chiffres. Utilisez plutôt l'équation 6-4.[2] Comme les calculatrices manuelles et les petits ordinateurs possédant une fonction écart-type utilisent une version de l'équation 6-5, on peut craindre des erreurs d'arrondi lorsqu'on calcule l'écart-type de données qui ont plus de quatre chiffres significatifs.

Chaque fois que l'on soustrait deux grands nombres presque égaux, l'incertitude qui affecte leur différence est assez importante. C'est pourquoi on ne peut jamais arrondir le calcul d'un écart-type avant la fin.

Quand on effectue des calculs statistiques, on doit se rappeler que, à cause de l'incertitude sur $\bar{x}$, l'écart-type d'un échantillon peut différer significativement de l'écart-type de la population. Lorsque N augmente, $\bar{x}$ et s deviennent des mesures fiables de μ et σ.

Lorsque $N \to \infty$, $\bar{x} \to \mu$ et $s \to \sigma$.

Erreur-type de la moyenne

Les valeurs des probabilités de la distribution gaussienne calculées comme des surfaces dans l'encadré 6-2 se rapportent à l'erreur probable pour *une seule* mesure. Ainsi, il y a 95,4% de chances qu'un seul résultat d'une population soit compris dans un intervalle à $\pm 2\sigma$ de la moyenne μ. Si une série de résultats comportant chacun N mesures sont pris au hasard dans une population de données, la moyenne de chaque ensemble montrera de moins en moins de dispersion au fur et à mesure de l'augmentation de N. L'écart-type de chaque moyenne est appelé l'**erreur-type de la moyenne** et est symbolisé par s_m. L'erreur-type est inversement proportionnelle à la racine carrée de N, le nombre de données utilisées pour calculer la moyenne, comme le montre l'équation 6-6.

L'**erreur-type d'une moyenne**, s_m, est l'écart-type d'un ensemble de données divisé par la racine carrée du nombre de ces données.

$$s_m = \frac{s}{\sqrt{N}} \qquad (6\text{-}6)$$

L'équation 6-6 indique que la moyenne de 4 mesures est plus précise d'un facteur $\sqrt{4} = 2$ que des mesures individuelles au sein de l'ensemble de données. C'est pourquoi on a souvent recours à la moyenne de résultats pour améliorer la précision. Toutefois, le gain de précision obtenu par la moyenne est quelque peu limité par la dépendance en racine carrée de N dans l'équation 6-6. Par exemple, une amélioration de la précision d'un facteur 10 nécessite 100 fois plus de mesures. Il est préférable, si possible, de réduire s plutôt que de faire la moyenne de plus de résultats, puisque s_m est directement proportionnel à s, mais inversement proportionnel à la *racine carrée* de N. L'écart-type peut parfois être réduit par une meilleure précision des opérations individuelles, en modifiant la procédure et en utilisant des instruments de mesure plus précis.

[2] Dans la plupart des cas, les deux ou trois premiers chiffres dans une série de données sont identiques. Au lieu d'utiliser l'équation 6-4, on peut laisser tomber ces chiffres identiques et employer l'équation 6-5 pour les chiffres restants. Par exemple, l'écart-type pour les données de l'exemple 6-1 pourrait se baser sur 0,052, 0,056, 0,052, etc, ou même 52, 56, 52, etc.

Résumé de la feuille de calcul Dans le chapitre 2 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*, 2e éd., on montre deux manières de calculer l'écart-type de l'échantillon avec Excel.

6B-4 Fiabilité de *s* en tant que mesure de la précision

Dans le chapitre 7, on décrit plusieurs tests statistiques qui sont utilisés pour tester des hypothèses, pour donner des intervalles de confiance des résultats, et pour rejeter des données excentriques. La plupart de ces tests sont basés sur les écarts-types de l'échantillon. La probabilité que ces tests donnent des résultats corrects augmente lorsque la fiabilité de s augmente. Plus N augmente dans l'équation 6-4, plus s devient une mesure fiable de l'écart-type de la population σ. Pour des valeurs de N supérieures à environ 20, on considère que s et σ sont pratiquement identiques. Par exemple, si les 50 mesures du tableau 6-2 sont divisées en 10 sous-groupes de 5 mesures, la valeur de s varie largement d'un sous-groupe à l'autre (de 0,0023 à 0,0079 mL) bien que la moyenne des valeurs calculées de s soit celle de la série complète (0,0056 mL). Par contre, les valeurs de s calculées pour deux sous-ensembles de 25 mesures sont quasi identiques (0,0054 et 0,0058 mL).

DÉFI : construisez une feuille de calcul contenant les données du tableau 6-2, et montrez que s se rapproche de σ lorsque N augmente. Montrez également que s est presque égal à σ pour $N > 20$.

L'amélioration rapide de la fiabilité de s avec l'augmentation de N permet d'obtenir une bonne approximation de σ lorsque la méthode de mesure n'est pas trop longue et lorsqu'on dispose d'une quantité suffisante d'échantillon. Par exemple, si l'on doit mesurer le pH de nombreuses solutions au cours d'une étude, il est utile d'évaluer s dans une série d'expériences préliminaires. Cette mesure est simple, puisqu'il suffit de plonger une paire d'électrodes rincées et séchées dans la solution étudiée et de lire le pH sur un cadran ou un écran. Pour déterminer s, on peut mesurer le pH de 20 à 30 portions d'une solution tampon de pH connu en suivant exactement toutes les étapes de la procédure. Normalement, on peut sans crainte faire l'hypothèse que l'erreur aléatoire dans cette expérience est la même que pour des mesures suivantes. La valeur de s calculée à l'aide de l'équation 6-4 est donc une mesure fiable de la valeur de la population σ.

Résumé de la feuille de calcul Dans le chapitre 2 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*, 2e éd., on introduit l'utilisation des outils d'analyse d'Excel pour calculer la moyenne, l'écart-type et d'autres grandeurs. De plus, l'option *Descriptive Statistics* détermine l'erreur-type de la moyenne, la médiane, l'amplitude, les valeurs minimum et maximum, et des paramètres qui reflètent la symétrie de l'ensemble de données.

Groupement de données pour améliorer la fiabilité de s

Lorsqu'on dispose de plusieurs sous-ensembles de données, on peut obtenir une meilleure estimation de l'écart-type de la population en groupant* les données plutôt qu'en n'utilisant qu'un seul sous-ensemble. Il faut de nouveau admettre que les sources d'erreur aléatoire sont les mêmes pour toutes les mesures. Cette hypothèse est généralement valable si les échantillons ont des compositions voisines et ont été analysés exactement de la même manière. On doit aussi faire l'hypothèse que les échantillons sont tirés au hasard de la même population et ont donc une valeur commune de σ.

*N.d.tr. : en anglais : *pooling*.

L'écart-type groupé de s, que l'on appelle $s_{\text{groupé}}$, est une moyenne pondérée des estimations individuelles. Pour calculer $s_{\text{groupé}}$, on élève au carré les écarts à la moyenne de chaque sous-ensemble, on additionne les carrés de tous les sous-ensembles, et on divise leur somme par le nombre approprié de degrés de liberté. La valeur de $s_{\text{groupé}}$ s'obtient en prenant la racine carrée du quotient. On perd un degré de liberté pour chaque sous-ensemble, donc le nombre de degrés de liberté pour le s groupé est égal au nombre total de mesures moins le nombre de sous-ensembles. L'équation 6-7 donnée dans l'encadré 6-4 permet de calculer $s_{\text{groupé}}$ pour t ensembles de données. L'exemple 6-2 illustre l'application de ce type de calcul.

ENCADRÉ 6-4

Équation pour calculer des écarts-types groupés

L'équation pour calculer un écart-type groupé à partir de t séries de données prend la forme

$$s_{\text{groupé}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N_1}(x_i - \bar{x}_1)^2 + \sum_{j=1}^{N_2}(x_j - \bar{x}_2)^2 + \sum_{k=1}^{N_3}(x_k - \bar{x}_3)^2 + \cdots}{N_1 + N_2 + N_3 + \cdots - N_t}} \qquad (6\text{-}7)$$

où N_1 est le nombre de données dans la série 1, N_2 est le nombre de données dans la série 2, et ainsi de suite. Le terme N_t est le nombre de séries groupées.

EXEMPLE 6-2

Les teneurs en glucose sont suivies régulièrement chez les patients souffrant de diabète. Les concentrations en glucose chez un patient montrant des taux légèrement élevés en glucose ont été déterminées pendant plusieurs mois à l'aide d'une méthode spectrophotométrique. Le patient a été placé sous régime pauvre en sucre afin de réduire son taux de glucose. On a obtenu les résultats suivants au cours d'une étude visant à déterminer l'efficacité du régime. Calculez l'écart-type groupé de la méthode.

Temps	Concentration en glucose mg/L	Moyenne en glucose mg/L	Somme des carrés des écarts à la moyenne	Écart-type
mois 1	1108 ; 1122 ; 1075 ; 1099 ; 1115 ; 1083 ; 1100	1100,3	1687,43	16,8
mois 2	992 ; 975 ; 1022 ; 1001 ; 991	996,2	1182,80	17,2
mois 3	788 ; 805 ; 779 ; 822 ; 800	798,8	1086,80	16,5
mois 4	799 ; 745 ; 750 ; 774 ; 777; 800 ; 758	771,9	2950,86	22,2

Nombre total de mesures = 24 Somme totale des carrés = 6907,89

Solution

Pour le premier mois, la somme des carrés de l'avant-dernière colonne a été calculée de la manière suivante :

$$\begin{aligned}\text{Somme des carrés} = {} & (1108 - 1100{,}3)^2 + (1122 - 1100{,}3)^2 \\ & + (1075 - 1100{,}3)^2 + (1099 - 1100{,}3)^2 + (1115 - 1100{,}3)^2 \\ & + (1083 - 1100{,}3)^2 + (1100 - 1100{,}3)^2 = 1687{,}43\end{aligned}$$

Unless otherwise noted, all content on this page is © Cengage Learning.

Les autres sommes de carrés ont été obtenues de la même manière. L'écart-type groupé vaut donc :

$$s_{\text{groupé}} = \sqrt{\frac{6907,89}{24-4}} = 18,58 \approx 19 \text{ mg/L}$$

Notez que la valeur groupée est une estimation plus fiable de σ que les valeurs individuelles de s de la dernière colonne. Notez également qu'on perd un degré de liberté pour chacune des quatre séries d'échantillons. Cependant, comme il reste 20 degrés de liberté, la valeur calculée de s peut être considérée comme une bonne approximation de σ.

Steve Horrell/Photo Researchers, Inc

Un analyseur de glucose.

Résumé de la feuille de calcul Dans le chapitre 2 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*, 2e éd., on développe une feuille de calcul pour calculer l'écart-type groupé des données de l'exemple 6-2. On introduit la fonction Excel SOMME.CARRES.ECARTS() pour calculer la somme des carrés des écarts. Comme extension de cet exercice, on peut utiliser la feuille de calcul pour résoudre certains des problèmes d'écart-types groupés de la fin de ce chapitre. On peut aussi développer la feuille de calcul pour tenir compte de plus de données d'un ensemble et d'un plus grand nombre d'ensembles.

6B-5 Variance et autres mesures de la précision

Bien que les chimistes utilisent habituellement l'écart-type de l'échantillon pour indiquer la précision des données analytiques, on rencontre souvent trois autres termes.

La variance (s^2)

La **variance** de l'échantillon s^2 est égale au carré de son écart-type.

La **variance** est égale au carré de l'écart-type. La **variance de l'échantillon** s^2 est une bonne estimation de la variance de la population σ^2 et est donnée par

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^{N}(x_i - \bar{x})^2}{N-1} = \frac{\sum_{i=1}^{N}(d_i)^2}{N-1} \qquad (6\text{-}8)$$

Notez que l'écart-type a les mêmes unités que les données, alors que la variance a les unités des données élevées au carré. En général, les scientifiques utilisent plutôt l'écart-type que la variance, car il est plus facile de comparer une mesure et sa précision si

elles ont les mêmes unités. L'intérêt de la variance réside dans sa propriété d'additivité, comme nous le verrons plus loin dans ce chapitre.

L'écart-type relatif (s_r) et le coefficient de variation (CV)

Les scientifiques utilisent souvent les écarts-types relatifs plutôt que les écarts-types absolus. On calcule l'écart-type relatif en divisant l'écart-type par la valeur moyenne de la série de données. On le symbolise généralement par s_r.

$$s_r = \frac{s}{\bar{x}}$$

L'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC) recommande d'utiliser le symbole s_r pour l'écart-type relatif de l'échantillon et σ_r pour l'écart-type relatif de la population. Dans les équations où il est peu commode d'utiliser l'écart-type relatif, nous utiliserons s_r et σ_r.

Le résultat est souvent exprimé en parties pour mille (‰) ou en pour-cent (%) en multipliant ce rapport par 1000‰ ou par 100%. Par exemple,

$$s_r \text{ en } ‰ = \frac{s}{\bar{x}} \times 1000‰$$

L'écart-type relatif multiplié par 100% est appelé le **coefficient de variation** (CV).

Le **coefficient de variation**, CV, est l'écart-type relatif exprimé en pour-cent.

$$\text{CV} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100\% \qquad (6\text{-}9)$$

Les écarts-types relatifs donnent souvent une image plus nette de la qualité des résultats que les écarts-types absolus. Par exemple, supposons qu'un dosage du cuivre ait un écart-type de 2 mg. Si l'échantillon contient en moyenne 50 mg de cuivre, le CV de cet échantillon vaut 4% $\left(\frac{2}{50} \times 100\%\right)$. Pour un échantillon qui ne contient que 10 mg de cuivre, le CV est égal à 20%.

L'étalement ou l'amplitude (w)

L'**étalement**, ou **amplitude**, d'une série de données est un autre terme qui est parfois utilisé pour décrire la précision d'une série de résultats. C'est la différence entre la plus grande et la plus petite des valeurs de la série. Ainsi, l'étalement des données de la figure 5-1 vaut (20,3 – 19,4) = 0,9 ppm de Fe. L'étalement des résultats du mois 1 de l'exemple 6-2 vaut (1122 – 1075) = 47 mg/L de glucose.

EXEMPLE 6-3

Pour la série de données de l'exemple 6-1, calculez (a) la variance, (b) l'écart-type relatif en parties pour mille, (c) le coefficient de variation, et (d) l'étalement.

Solution

Dans l'exemple 6-1, on a trouvé

$$\bar{x} = 0{,}754 \text{ ppm de Pb} \qquad \text{et} \qquad s = 0{,}0038 \text{ ppm de Pb}$$

(a) $s^2 = (0{,}0038)^2 = 1{,}4 \cdot 10^{-5}$

(b) $s_r = \frac{0{,}0038}{0{,}754} \times 1000‰ = 5{,}0‰$

(c) $\text{CV} = \frac{0{,}0038}{0{,}754} \times 100\% = 0{,}50\%$

(d) $w = 0{,}760 - 0{,}751 = 0{,}009$ ppm de Pb

6C ÉCART-TYPE DES RÉSULTATS CALCULÉS

Il faut souvent estimer l'écart-type d'un résultat qui a été calculé à partir de quelques données expérimentales qui ont chacune un écart-type d'échantillon connu. Comme le montre le **tableau 6-4**, la méthode de calcul dépend du type d'opération algébrique effectué. Les équations données dans ce tableau sont établies dans l'appendice 9.

TABLEAU 6-4

Propagation de l'erreur dans les opérations algébriques

Type d'opération	Exemple*	Écart-type de y†	
Addition ou soustraction	$y = a + b - c$	$s_y = \sqrt{s_a^2 + s_b^2 + s_c^2}$	(1)
Multiplication ou division	$y = a \times b / c$	$\frac{s_y}{y} = \sqrt{\left(\frac{s_a}{a}\right)^2 + \left(\frac{s_b}{b}\right)^2 + \left(\frac{s_c}{c}\right)^2}$	(2)
Exponentielle	$y = a^x$	$\frac{s_y}{y} = x\left(\frac{s_a}{a}\right)$	(3)
Logarithme	$y = \log_{10} a$	$s_y = 0{,}434\frac{s_a}{a}$	(4)
Exponentielle en base 10	$y = 10^a$	$\frac{s_y}{y} = 2{,}303 s_a$	(5)

* a, b et c sont des variables expérimentales dont les écarts-types sont symbolisés respectivement par s_a, s_b et s_c.
† Ces relations sont établies dans l'appendice 9. Les valeurs de s_y/y sont des valeurs absolues si y est un nombre négatif.

6C-1 Écart-type des sommes et des différences

Considérons la somme

$$\begin{array}{ll} +\,0{,}5\mathbf{0} & (\pm\,0{,}0\mathbf{2}) \\ +\,4{,}1\mathbf{0} & (\pm\,0{,}0\mathbf{3}) \\ \underline{-\,1{,}9\mathbf{7}} & (\pm\,0{,}0\mathbf{5}) \\ 2{,}6\mathbf{3} & \end{array}$$

où les nombres entre parenthèses sont des écarts-types absolus. Si les signes des écarts-types individuels étaient les mêmes, l'écart-type de la somme vaudrait + 0,02 + 0,03 + 0,05 = + 0,10 ou – 0,02 – 0,03 – 0,05 = – 0,10. D'autre part, les trois écarts-types pourraient se combiner pour donner une valeur totale égale à zéro : – 0,02 – 0,03 + 0,05 = 0 ou + 0,02 + 0,03 – 0,05 = 0. Cependant, il est probable que l'écart-type de la somme se situe entre ces deux extrêmes. La variance d'une somme ou d'une différence est égale à la somme des variances individuelles.[3] La valeur la plus probable de l'écart-type d'une somme ou d'une différence peut être obtenue en prenant la racine carrée de la somme des carrés des écarts-types absolus individuels. Ainsi, pour le calcul

La variance d'une somme ou d'une différence est égale à la *somme* des variances des nombres qui constituent cette somme ou cette différence.

$$y = \; y = a(\pm s_a) + b(\pm s_b) - c(\pm s_c)$$

La variance de y, s_y^2, est donnée par

$$s_y^2 = s_a^2 + s_b^2 + s_c^2$$

[3] Voir P.R. Bevington et D. K. Robinson, *Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences*, 3e éd., New York: McGrawHill, 2002, ch. 3.

Par conséquent, l'écart-type du résultat, s_y, vaut

$$s_y = \sqrt{s_a^2 + s_b^2 + s_c^2} \tag{6-10}$$

où s_a, s_b et s_c sont les écarts-types des trois termes de la somme. L'application de cette relation à l'exemple ci-dessus donne

$$s_y = \sqrt{(\pm 0{,}02)^2 + (\pm 0{,}03)^2 + (\pm 0{,}05)^2} = \pm 0{,}06$$

et la somme doit s'écrire 2,63 (± 0,06).

Pour une somme ou une différence, l'*écart-type absolu de la réponse* est la racine carrée de la somme des carrés des *écarts-types absolus* des nombres employés pour calculer la somme ou la différence.

Dans la suite de ce chapitre, on met l'accent sur le chiffre incertain en le représentant en bleu et en gras.

6C-2 Écart-type des produits et des quotients

Considérons le calcul suivant, où les nombres entre parenthèses sont à nouveau des écarts-types absolus :

$$\frac{4{,}10(\pm 0{,}02) \times 0{,}0050(\pm 0{,}0001)}{1{,}97(\pm 0{,}04)} = 0{,}010406(\pm ?)$$

Dans ce cas, les écarts-types de deux des nombres du calcul sont plus grands que le résultat final. Il est évident qu'il faut une autre méthode pour la multiplication et la division. Comme le montre le tableau 6-4, l'*écart-type relatif* d'un produit ou d'un quotient est déterminé par les *écarts-types relatifs* des nombres qui conduisent au résultat final. Ainsi, dans le cas de

$$y = \frac{a \times b}{c} \tag{6-11}$$

on obtient l'écart-type relatif s_y/y du résultat y en additionnant les carrés des écarts-types relatifs de a, b et c et en prenant ensuite la racine carrée de la somme :

$$\frac{s_y}{y} = \sqrt{\left(\frac{s_a}{a}\right)^2 + \left(\frac{s_b}{b}\right)^2 + \left(\frac{s_c}{c}\right)^2} \tag{6-12}$$

Pour un produit ou un quotient, l'*écart-type relatif de la réponse* est la racine carrée de la somme des carrés des *écarts-types relatifs* des nombres qui sont multipliés ou divisés.

En appliquant cette relation à l'exemple numérique, on obtient

$$\frac{s_y}{y} = \sqrt{\left(\frac{0{,}02}{4{,}10}\right)^2 + \left(\frac{0{,}0001}{0{,}0050}\right)^2 + \left(\frac{0{,}04}{1{,}97}\right)^2}$$

$$= \sqrt{(0{,}0049)^2 + (0{,}0200)^2 + (0{,}0203)^2} = 0{,}0289$$

Pour terminer le calcul, on doit déterminer l'écart-type absolu du résultat,

$$s_y = y \times 0{,}0289 = 0{,}0104 \times 0{,}0289 = 0{,}000301$$

et on peut finalement présenter la réponse et son incertitude, soit 0,0104 (± 0,0003). Notez que, si y est un nombre négatif, il faut traiter s_y/y en valeur absolue.

L'exemple 6-4 montre le calcul de l'écart-type du résultat pour un calcul plus complexe.

Pour déterminer l'écart-type absolu d'un produit ou d'un quotient, il faut d'abord calculer l'écart-type relatif du résultat et ensuite le multiplier par le résultat.

EXEMPLE 6-4

Calculez l'écart-type du résultat de

$$\frac{\left[14{,}3(\pm 0{,}2)-\left[11{,}6(\pm 0{,}2)\right]\right]\times 0{,}050(\pm 0{,}001)}{\left[\left[820(\pm 10)\right]+\left[1030(\pm 5)\right]\right]\times 42{,}3(\pm 0{,}4)}=1{,}725(\pm ?)\cdot 10^{-6}$$

Solution

Il faut d'abord calculer l'écart-type de la somme et de la différence. Pour la différence au numérateur,

$$s_a=\sqrt{(0{,}2)^2+(0{,}2)^2}\ =0{,}283$$

et pour la somme au dénominateur,

$$s_b=\sqrt{(10)^2+(5)^2}\ =11{,}2$$

L'équation peut donc être reformulée comme suit

$$\frac{2{,}7(\pm 0{,}283)\times 0{,}050(\pm 0{,}001)}{1850(\pm 11{,}2)\times 42{,}3(\pm 0{,}4)}=1{,}725(\pm ?)\cdot 10^{-6}$$

Ainsi, l'équation ne contient plus que des produits et des quotients, et l'équation 6-12 peut s'appliquer. Dès lors,

$$\frac{s_y}{y}=\sqrt{\left(\frac{0{,}283}{2{,}7}\right)^2+\left(\frac{0{,}001}{0{,}050}\right)^2+\left(\frac{11{,}2}{1850}\right)^2+\left(\frac{0{,}4}{42{,}3}\right)^2}=0{,}107$$

Pour obtenir l'écart-type absolu, on écrit

$$s_y=y\times 0{,}107=1{,}725\cdot 10^{-6}\times 0{,}107=0{,}185\cdot 10^{-6}$$

et on arrondit le résultat à $1{,}7\ (\pm 0{,}2)\cdot 10^{-6}$.

6C-3 Écart-type dans les calculs exponentiels

Soit la relation

$$y=a^x$$

où l'on considère qu'il n'y a aucune imprécision sur l'exposant x. Comme le montrent le tableau 6-4 et l'appendice 9, l'écart-type relatif sur y résultant de l'imprécision sur a vaut

$$\frac{s_y}{y}=x\left(\frac{s_a}{a}\right) \qquad (6\text{-}13)$$

L'écart-type relatif du carré d'un nombre vaut donc deux fois l'écart-type relatif de ce nombre, l'écart-type relatif de la racine cubique d'un nombre vaut le tiers de celui de ce nombre, et ainsi de suite. L'exemple 6-5 illustre ce type de calcul.

EXEMPLE 6-5

Le produit de solubilité K_s du sel d'argent AgX vaut 4,0 (± 0,4) · 10^{-8}. La solubilité de AgX dans l'eau est égale à

$$\text{solubilité} = (K_s)^{1/2} = (4{,}0 \cdot 10^{-8})^{1/2} = 2{,}0 \cdot 10^{-4}\,\text{M}$$

Que vaut l'imprécision dans le calcul de la solubilité de AgX dans l'eau ?

Solution

En remplaçant y = solubilité, $a = K_s$ et $x = 1/2$ dans l'équation 6-13, on obtient

$$\frac{s_a}{a} = \frac{0{,}4 \cdot 10^{-8}}{4{,}0 \cdot 10^{-8}}$$

$$\frac{s_y}{y} = \frac{1}{2} \times \frac{0{,}4}{4{,}0} = 0{,}05$$

$$s_y = 2{,}0 \cdot 10^{-4} \times 0{,}05 = 0{,}1 \cdot 10^{-4}$$

$$\text{solubilité} = 2{,}0\ (\pm\ 0{,}1) \cdot 10^{-4}\,\text{M}$$

Il est important de noter que la propagation de l'erreur lorsqu'on élève un nombre à une puissance donnée est différente de la propagation de l'erreur dans la multiplication. Par exemple, considérons l'incertitude sur le carré de 4,0 (± 0,2). L'erreur relative sur le résultat (16,0) est donnée par l'équation 6-13 :

$$\frac{s_y}{y} = 2 \times \frac{0{,}2}{4{,}0} = 0{,}1 \quad \text{ou} \quad 10\%$$

Le résultat est donc y = 16 (± 2).

D'autre part, considérons la situation où y est le produit de *deux nombres mesurés indépendamment* mais qui, par hasard, ont des valeurs identiques a_1 = 4,0 (± 0,2) et a_2 = 4,0 (± 0,2). Dans ce cas, l'erreur relative sur le produit $a_1 a_2$ = 16,0 est donnée par l'équation 6-12 :

$$\frac{s_y}{y} = \sqrt{\left(\frac{0{,}2}{4{,}0}\right)^2 + \left(\frac{0{,}2}{4{,}0}\right)^2} = 0{,}07 \quad \text{ou} \quad 7\%$$

Le résultat est donc y = 16 (± 1) La raison de cette différence est que, pour des mesures indépendantes les unes des autres, les signes associés à chacune des erreurs peuvent être pareils ou différents. S'ils sont égaux, l'erreur est identique à celle qui est calculée dans le premier cas, où les signes *doivent* être les mêmes. Par contre, si un signe est positif et l'autre négatif, les erreurs relatives ont tendance à s'annuler. Dès lors, l'erreur probable se situe entre sa valeur maximale (10%) et zéro.

❮ L'écart-type relatif de $y = a^3$ *n'est pas* le même que l'écart-type relatif du produit $y = abc$ où $a = b = c$.

6C-4 Écart-type des logarithmes et des exponentielles (en base 10)

Les deux dernières lignes du tableau 6-4 indiquent que pour $y = \log a$

$$s_y = 0{,}434 \frac{s_a}{a} \tag{6-14}$$

et que pour $y = 10^a$

$$\frac{s_y}{y} = 2{,}303 s_a \tag{6-15}$$

Dès lors, l'écart-type *absolu* du logarithme d'un nombre est déterminé par l'écart-type *relatif* de ce nombre ; réciproquement, l'écart-type *relatif* de l'exponentielle en base 10 d'un nombre est déterminé par l'écart-type *absolu* de ce nombre. L'exemple 6-6 illustre ces calculs.

EXEMPLE 6-6

Calculez les écarts-types absolus des résultats des calculs suivants. L'écart-type absolu pour chaque quantité est donné entre parenthèses.

(a) $y = \log [2{,}00\ (\pm\ 0{,}02) \cdot 10^{-4}] = -\ 3{,}6990 \pm ?$

(b) $y = 10^{[1{,}200\ (\pm\ 0{,}003)]} = 15{,}849 \pm ?$

(c) $y = 10^{[45{,}4\ (\pm\ 0{,}3)]} = 2{,}5119 \cdot 10^{45} \pm ?$

Solution

(a) D'après l'équation 6-14, il faut multiplier l'écart-type *relatif* par 0,434 :

$$s_y = 0{,}434 \times \frac{0{,}02 \cdot 10^{-4}}{2{,}00 \cdot 10^{-4}} = 0{,}004$$

Dès lors,

$$y = \log [2{,}00\ (\pm\ 0{,}02) \cdot 10^{-4}] = -\ 3{,}699\ (\pm\ 0{,}004)$$

(b) En appliquant l'équation 6-15, on obtient

$$\frac{s_y}{y} = 2{,}303 \times (0{,}003) = 0{,}0069$$

$$s_y = \pm\ 0{,}0069\ y = \pm\ 0{,}0069 \times 15{,}849 = 0{,}11$$

Dès lors,

$$y = 10^{[1{,}200\ (\pm\ 0{,}003)]} = 15{,}8\ (\pm\ 0{,}1)$$

(c) $\dfrac{s_y}{y} = 2{,}303 \times (0{,}3) = 0{,}69$

$$s_y = 0{,}69\, y = 0{,}69 \times 2{,}5119 \cdot 10^{45} = 1{,}7 \cdot 10^{45}$$

Dès lors,

$$10^{[45{,}4\ (\pm\ 0{,}3)]} = 2{,}5\ (\pm\ 1{,}7) \cdot 10^{45} = 3\ (\pm\ 2) \cdot 10^{45}$$

L'exemple 6-6c montre qu'une grande erreur absolue est associée à l'exponentielle d'un nombre qui a peu de chiffres après la virgule. Cette grande incertitude est due au fait que les nombres situés à gauche de la virgule (la *caractéristique*) ne servent qu'à localiser la position de la virgule. La grande erreur sur l'exponentielle résulte de l'incertitude relativement grande sur la *mantisse* du nombre (c'est-à-dire 0,4 ± 0,3).

6D MODES DE PRÉSENTATION DES RÉSULTATS CALCULÉS

Un résultat numérique est inutilisable si l'on n'a aucune idée de son degré d'exactitude. C'est pourquoi il est toujours essentiel d'estimer au mieux la fiabilité de ses résultats. Une des meilleures manières d'évaluer cette fiabilité consiste à donner l'intervalle de confiance à 90 ou 95%, comme on le décrit dans le paragraphe 7A-2. Une autre méthode consiste à donner l'écart-type absolu ou le coefficient de variation des données. Dans ce cas, il est conseillé d'indiquer le nombre de données qui ont été utilisées pour obtenir l'écart-type de sorte que l'utilisateur des données puisse estimer la fiabilité de s. Enfin, un indicateur moins satisfaisant mais plus courant de la qualité des données est le **nombre de chiffres significatifs**.

6D-1 Les chiffres significatifs

On indique souvent le degré d'incertitude associé à une mesure expérimentale en arrondissant le résultat pour qu'il ne contienne que des **chiffres significatifs**. Par définition, les chiffres significatifs d'un nombre sont tous les chiffres dont on est sûr *ainsi que le premier chiffre incertain*. Par exemple, si l'on regarde la burette de 50 mL représentée sur la **figure 6-5**, on peut facilement dire que le niveau du liquide est compris entre 30,2 et 30,3 mL. On peut également estimer la position du liquide entre les graduations à environ 0,02 mL. Ainsi, selon la convention des chiffres significatifs, la valeur du volume délivré devrait s'écrire 30,24 mL, ce qui comporte quatre chiffres significatifs. Dans cet exemple, les trois premiers chiffres sont certains et le dernier (4) est incertain.

Les **chiffres significatifs** d'un nombre comprennent tous les chiffres dont on est certain ainsi que le premier chiffre incertain.

Un zéro peut être significatif ou non, selon sa position dans un nombre. Un zéro entouré d'autres chiffres (comme dans 30,24 mL) est toujours significatif parce qu'il est lu directement et avec certitude sur une échelle ou un cadran d'instrument. Par contre, les zéros qui ne servent qu'à localiser la position de la virgule ne sont pas significatifs. Si l'on écrit 0,03024 L au lieu de 30,24 mL, le nombre de chiffres significatifs est le même. La seule fonction du zéro à gauche du 3 est d'indiquer la position de la virgule, il n'est donc pas significatif. Les zéros à la fin d'un nombre peuvent être significatifs ou non. Par exemple, si l'on écrit que le volume d'un bécher est de 2,0 L, la présence du 0 indique que le volume est connu à quelques décilitres près. Le 2 et le 0 sont donc des chiffres significatifs. Si pour le même volume on écrit 2000 mL, la situation est moins claire. Les deux derniers zéros ne sont pas significatifs puisque l'incertitude est toujours de quelques décilitres, donc de quelques centaines de millilitres. Pour respecter

Règles pour déterminer le nombre de chiffres significatifs :

1. Ne tenir aucun compte de tous les zéros initiaux.
2. Ne tenir aucun compte de tous les zéros finaux *sauf s'ils suivent une virgule.*
3. Tous les chiffres restants sont significatifs, y compris les zéros entre des chiffres non nuls.

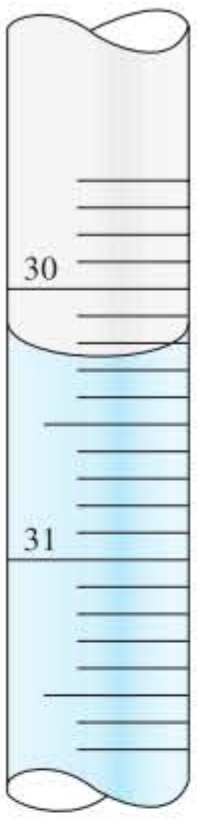


Figure 6-5 Section de burette montrant le niveau du liquide et le ménisque.

la convention des chiffres significatifs dans ce cas, il est préférable d'utiliser la notation scientifique et d'écrire que le volume est de $2{,}0 \cdot 10^3$ mL.

6D-2 Les chiffres significatifs dans les calculs numériques

La détermination du nombre approprié de chiffres significatifs dans le résultat de combinaisons algébriques de plusieurs nombres requiert certaines précautions.[4]

Sommes et différences

Pour l'addition et la soustraction, on peut trouver le nombre de chiffres significatifs au premier regard. Ainsi, dans l'expression

$$\begin{aligned} 3{,}4 + 0{,}020 + 7{,}31 &= 10{,}730 \\ &= 10{,}7 \text{ (arrondi)} \end{aligned}$$

la deuxième et la troisième décimales de la réponse ne peuvent pas être significatives car l'incertitude sur 3,4 se situe au niveau de la première décimale. Dès lors, le résultat doit être arrondi à 10,7. On peut généraliser en disant que, pour l'addition et la soustraction, le résultat doit avoir le même nombre de chiffres significatifs que le nombre qui a *le plus petit* nombre de décimales. Notez que le résultat comporte trois chiffres significatifs alors que deux des termes de la somme n'ont que deux chiffres significatifs.

Produits et quotients

Exprimez vos données en notation scientifique afin d'éviter toute confusion entre les zéros terminaux significatifs ou non.

Pour la multiplication et la division, on utilise parfois la règle empirique qui consiste à arrondir la réponse en lui conservant le même nombre de chiffres significatifs que le terme qui, dans le calcul, a le plus petit nombre de chiffres significatifs. Malheureusement, cette méthode conduit souvent à un arrondi incorrect. Par exemple, considérons les deux opérations

$$\frac{24 \times 4{,}52}{100{,}0} = 1{,}08 \quad \text{et} \quad \frac{24 \times 4{,}02}{100{,}0} = 0{,}965$$

En règle générale, pour une addition ou une soustraction, le résultat devrait contenir autant de décimales que le nombre comptant *le plus petit* nombre de décimales.

Selon la règle empirique, la première réponse devrait être arrondie à 1,1 et la seconde à 0,96. Cependant, si l'on admet une unité d'incertitude sur le dernier chiffre de chaque nombre dans le premier quotient, les incertitudes relatives associées à chacun de ces nombres valent 1/24, 1/452 et 1/1000. Puisque la première incertitude relative est beaucoup plus grande que les deux autres, l'incertitude relative sur le résultat vaut aussi 1/24 ; l'incertitude absolue est donc égale à

$$1{,}08 \times 1/24 = 0{,}045 \approx 0{,}04$$

Selon le même raisonnement, l'incertitude absolue sur le deuxième résultat est donnée par

$$0{,}965 \times 1/24 = 0{,}040 \approx 0{,}04$$

C'est pourquoi le premier résultat doit être arrondi à 1,08, donc à trois chiffres significatifs, tandis que le second, arrondi à 0,96, ne doit en comporter que deux.

Pour additionner ou soustraire des nombres en notation scientifique, exprimez-les dans la même puissance de dix. Par exemple,

$$\begin{aligned} 2{,}432 \cdot 10^6 &= 2{,}43\mathbf{2} \cdot 10^6 \\ +\,6{,}512 \cdot 10^4 &= +\,0{,}06512 \cdot 10^6 \\ -\,1{,}227 \cdot 10^5 &= -\,0{,}1227 \cdot 10^6 \\ &\overline{\qquad\qquad} \\ &2{,}37442 \cdot 10^6 \\ &\text{(arrondi à } 2{,}37\mathbf{4} \cdot 10^6\text{)} \end{aligned}$$

Le maillon faible pour une multiplication ou une division est le nombre de *chiffres significatifs* du nombre comptant le plus petit nombre de chiffres significatifs. *Utilisez cette règle empirique avec circonspection.*

[4] Pour une discussion approfondie de la propagation des chiffres significatifs, voir L. M. Schwartz, *J. Chem. Educ.* **1985**, *62*, 693, **DOI**: 10.1021/ed062p693.

Unless otherwise noted, all content on this page is © Cengage Learning.

Logarithmes et exponentielles

Il faut être particulièrement attentif lorsqu'on arrondit les résultats de calculs comprenant des logarithmes. Les règles suivantes s'appliquent à la plupart des situations et sont illustrées par l'exemple 6-7.

1. Pour le logarithme d'un nombre, on conserve autant de chiffres à droite de la virgule qu'il y a de chiffres significatifs dans le nombre de départ.
2. Pour l'exponentielle d'un nombre, on conserve autant de chiffres qu'il y a de chiffres à droite de la virgule dans le nombre de départ.[5]

Le nombre de chiffres significatifs dans la *mantisse*, c'est-à-dire de chiffres situés à la droite de la virgule d'un logarithme, est le même que le nombre de chiffres significatifs du nombre original. Ainsi, log ($\mathbf{9{,}57}\cdot 10^4$) = 4,**981**. Puisque 9,57 comporte 3 chiffres significatifs, le logarithme comporte 3 chiffres à droite de la virgule.

EXEMPLE 6-7

Arrondissez les résultats suivants en ne gardant que les chiffres significatifs :
(a) $\log 4{,}000 \cdot 10^{-5} = -4{,}3979400$ et (b) $10^{12{,}5} = 3{,}162277 \cdot 10^{12}$

Solution

(a) Selon la règle 1, on conserve 4 chiffres à droite de la virgule

$$\log 4{,}000 \cdot 10^{-5} = -4{,}3979$$

(b) Selon la règle 2, on ne peut conserver qu'un seul chiffre significatif

$$10^{12{,}5} = 3 \cdot 10^{12}$$

6D-3 Comment arrondir les valeurs numériques

Il faut toujours arrondir de manière judicieuse les résultats calculés lors d'une série d'analyses chimiques. Par exemple, considérons l'ensemble des résultats suivants : 41,60, 41,46, 41,55 et 41,61. La moyenne de ces données vaut 41,555 et l'écart-type 0,069. La valeur arrondie de la moyenne doit-elle s'écrire 41,55 ou 41,56 ? Lorsqu'on arrondit un 5, il est conseillé de toujours arrondir au nombre pair le plus proche. De cette manière, on élimine toute tendance à arrondir dans une direction privilégiée. En d'autres termes, dans n'importe quelle situation, on a la même probabilité que le nombre pair le plus proche soit plus élevé ou moins élevé. Par conséquent, on peut choisir de donner comme résultat $41{,}5\mathbf{6} \pm 0{,}0\mathbf{7}$. Si l'on a des raisons de douter de la fiabilité de l'écart-type estimé, on peut écrire que le résultat vaut $41{,}\mathbf{6} \pm 0{,}\mathbf{1}$.

Lorsqu'on arrondit un nombre qui se termine par 5, il faut toujours que le résultat se termine par un chiffre pair. Ainsi, on arrondit 0,635 à 0,64 et 0,625 à 0,62.

Notez qu'il *se justifie rarement de conserver plus d'un chiffre significatif dans l'écart-type*, car l'écart-type est également entaché d'erreur. Pour certains objectifs particuliers, comme la présentation d'incertitudes sur des constantes physiques dans des articles scientifiques, il peut être utile de garder deux chiffres significatifs, et il n'est certainement pas erroné d'inclure un second chiffre dans l'écart-type. Toutefois, il faut reconnaître que l'incertitude porte généralement sur le premier chiffre.[6]

6D-4 Comment présenter les résultats des calculs chimiques

Lorsqu'on doit présenter les résultats de calculs chimiques, deux situations peuvent se rencontrer. Si l'on connaît les écarts-types des valeurs intervenant dans le calcul final, on applique les méthodes de propagation d'erreur exposées dans le paragraphe 6C et

[5]D. E. Jones, *J. Chem. Educ.* **1971**, *49*, 753, **DOI**: 10.1021/ed049p753.
[6]Pour plus de détails à ce sujet, surfez sur **http://www.chem.uky.edu/courses/che226/download/CI_for_sigma.html**.

on arrondit les résultats en tenant compte des chiffres significatifs. Toutefois, si l'on doit effectuer des calculs à l'aide de données dont la précision n'est indiquée que par leurs chiffres significatifs, il faut faire des hypothèses réalistes concernant l'incertitude liée à chaque nombre, estimer ensuite l'imprécision du résultat à l'aide des techniques décrites dans le paragraphe 6C, et enfin arrondir le résultat pour qu'il ne contienne que des chiffres significatifs.

Il est particulièrement important de reporter les opérations d'arrondi jusqu'à ce que le calcul soit terminé. Il faut conserver au moins un chiffre de plus que les chiffres significatifs pendant tous les calculs intermédiaires afin d'éviter les *erreurs d'arrondi*. Ce chiffre supplémentaire est parfois appelé chiffre de « sécurité ». Les calculatrices modernes conservent en général plusieurs chiffres supplémentaires qui ne sont pas significatifs, et l'utilisateur doit arrondir correctement le résultat final en ne gardant que les chiffres significatifs. L'exemple 6-8 illustre cette procédure.

EXEMPLE 6-8

Un échantillon de 3,4842 g d'un mélange solide qui contient de l'acide benzoïque C_6H_5COOH (122,123 g/mol) a été dissous et titré par une base jusqu'au point de fin de titrage de la phénolphtaléine. L'acide a consommé 41,36 mL de NaOH 0,2328 M. Calculez la fraction massique d'acide benzoïque (HBz) dans l'échantillon.

Solution

Comme on le voit dans le paragraphe 13C-3, le calcul prend la forme :

$$\%\text{HBz} = \frac{41{,}36\ \cancel{\text{mL NaOH}} \times 0{,}2328\ \dfrac{\cancel{\text{mmol NaOH}}}{\cancel{\text{mL NaOH}}} \times \dfrac{1\ \cancel{\text{mmol HBz}}}{\cancel{\text{mmol NaOH}}} \times \dfrac{122{,}123\ \text{g HBz}}{1000\ \cancel{\text{mmol HBz}}}}{3{,}842\ \text{g échantillon}}$$

$$\times 100\%$$

$$= 33{,}749\%$$

Puisque toutes les opérations sont des multiplications ou des divisions, l'incertitude relative de la réponse est déterminée par les incertitudes relatives des données expérimentales. Voyons comment estimer les valeurs de ces incertitudes.

1. La position du niveau du liquide dans une burette peut être estimée à ± 0,02 mL (figure 6-5). Toutefois, on doit effectuer deux lectures, une au début et une à la fin du titrage, et l'écart-type du volume s_V vaut

$$s_V = \sqrt{(0{,}02)^2 + (0{,}02)^2} = \pm 0{,}028\ \text{mL}$$

L'incertitude relative sur le volume s_V/V vaut donc

$$\frac{s_V}{V} = \frac{0{,}028}{41{,}36} \times 1000‰ = 0{,}68‰$$

2. En général, l'incertitude absolue sur la masse mesurée avec une balance analytique est de l'ordre de ± 0,0001 g. Dès lors, l'incertitude relative sur le dénominateur s_D/D vaut

$$\frac{s_D}{D} = \frac{0{,}0001}{3{,}4842} \times 1000‰ = 0{,}029‰$$

3. On admet habituellement que l'incertitude absolue sur la molarité d'un réactif en solution est de ±0,0001 M, et donc l'incertitude relative sur la molarité de NaOH, s_c/c, vaut

$$\frac{s_c}{c} = \frac{0,0001}{0,2328} \times 1000‰ = 0,43‰$$

4. L'incertitude relative sur la masse molaire de HBz est moindre de plusieurs ordres de grandeur que celles des trois données expérimentales et n'est pas significative. Notez cependant que, lors du calcul, il faut garder assez chiffres pour que la masse molaire ait au moins un chiffre de plus (le chiffre de sécurité) que chacune des données expérimentales. Dès lors, pour ce calcul, on utilise 122,123 pour la masse molaire (on a ainsi deux chiffres de sécurité).
5. Aucune incertitude n'est associée aux valeurs 100% et 1000 mmol HBz, puisque ce sont des nombres exacts.

Si l'on porte les trois incertitudes relatives dans l'équation 6-12, on obtient

$$\frac{s_y}{y} = \sqrt{\left(\frac{0,028}{41,36}\right)^2 + \left(\frac{0,0001}{3,4842}\right)^2 + \left(\frac{0,0001}{0,2328}\right)^2}$$

$$= \sqrt{(0,00068)^2 + (0,000029)^2 + (0,00043)^2} = 8,02 \cdot 10^{-4}$$

$$s_y = 8,02 \cdot 10^{-4} \times y = 8,02 \cdot 10^{-4} \times 33,749 = 0,027$$

Par conséquent, l'incertitude sur le résultat calculé vaut 0,03% de HBz, et il faut écrire que le résultat est 33,75% de HBz, ou mieux, 33,75 (± 0,03)% de HBz.

Il importe de souligner que les choix d'arrondi constituent une partie importante de *chaque calcul* et que ces choix *ne peuvent jamais* se baser sur le nombre de chiffres affichés par un appareil de mesure, un écran d'ordinateur ou une calculatrice.

Il n'y a absolument aucune relation entre le nombre de chiffres affiché par une calculatrice ou un écran d'ordinateur et le nombre réel de chiffres significatifs.

QUESTIONS ET PROBLÈMES

6-1. Définissez
- *(a) erreur-type de la moyenne
- (b) coefficient de variation
- *(c) variance
- (d) chiffres significatifs

6-2. Expliquez la différence entre
- *(a) paramètre et statistique
- (b) moyenne de la population et moyenne de l'échantillon
- *(c) erreur aléatoire et erreur systématique
- (d) exactitude et précision

6-3. Faites la distinction entre
- *(a) l'écart-type de l'échantillon et l'écart-type de la population
- (b) la signification du terme « échantillon » lorsqu'il est utilisé dans un sens chimique et dans un sens statistique

6-4. Qu'est-ce que l'erreur-type d'une moyenne ? Pourquoi l'écart-type de la moyenne est-il inférieur à l'écart-type des valeurs d'un ensemble de points ?

***6-5.** D'après la courbe d'erreur gaussienne (normale), quelle est la probabilité qu'un résultat d'une population se trouve entre 0 et $+1\sigma$ de la moyenne ? Quelle est la probabilité d'obtenir un résultat situé entre $+1\sigma$ et $+2\sigma$ de la moyenne ?

6-6. D'après la courbe d'erreur normale, déterminez la probabilité qu'un résultat se trouve en dehors des limites de $\pm 2\sigma$ de la moyenne. Quelle est la probabilité qu'un résultat montre un écart à la moyenne plus négatif que -2σ ?

6-7. Considérez les séries de mesures suivantes :

*A	B	*C	D	*E	F
9,5	55,35	0,612	5,7	20,63	0,972
8,5	55,32	0,592	4,2	20,65	0,943
9,1	55,20	0,694	5,6	20,64	0,986
9,3		0,700	4,8	20,51	0,937
9,1			5,0		0,954

Pour chaque série, calculez (a) la moyenne, (b) la médiane, (c) l'étalement, (d) l'écart-type et (e) le coefficient de variation.

6-8. Les valeurs présumées pour les séries de données du problème 6-7 sont *A, 9,0 ; B, 55,33 ; *C, 0,630 ; D, 5,4 ; *E, 20,58 ; F, 0,965. Pour la moyenne de chaque série, calculez (a) l'erreur absolue et (b) l'erreur relative en parties pour mille.

6-9. Estimez l'écart-type absolu et le coefficient de variation pour les résultats des calculs suivants. Arrondissez chaque résultat pour qu'il ne contienne que des chiffres significatifs. Les nombres entre parenthèses sont les écarts-types absolus.

*(a) $y = 3{,}95(\pm 0{,}03) + 0{,}993(\pm 0{,}001) - 7{,}025(\pm 0{,}001) = -2{,}082$

(b) $y = 15{,}57(\pm 0{,}04) + 0{,}0037(\pm 0{,}0001) + 3{,}59(\pm 0{,}08) = 19{,}1637$

*(c) $y = 29{,}2(\pm 0{,}3) \times 2{,}03(\pm 0{,}02) \cdot 10^{-17} = 5{,}93928 \cdot 10^{-16}$

(d) $y = 326(\pm 1) \times \dfrac{740(\pm 2)}{1{,}964(\pm 0{,}006)} = 122\,830{,}9572$

*(e) $y = \dfrac{187(\pm 6) - 89(\pm 3)}{1240(\pm 1) + 57(\pm 8)} = 7{,}5559 \cdot 10^{-2}$

(f) $y = \dfrac{3{,}56(\pm 0{,}01)}{522(\pm 3)} = 6{,}81992 \cdot 10^{-3}$

6-10. Estimez l'écart-type absolu et le coefficient de variation pour les résultats des calculs suivants. Arrondissez chaque résultat pour qu'il ne contienne que des chiffres significatifs. Les nombres entre parenthèses sont les écarts-types absolus.

*(a) $y = 1{,}02(\pm 0{,}02) \cdot 10^{-8} - 3{,}54(\pm 0{,}2) \cdot 10^{-9}$

(b) $y = 90{,}31(\pm 0{,}08) - 89{,}32(\pm 0{,}06) + 0{,}200(\pm 0{,}004)$

*(c) $y = 0{,}0040(\pm 0{,}0005) \times 10{,}28(\pm 0{,}02) \times 347(\pm 1)$

(d) $y = \dfrac{223(\pm 0{,}03) \cdot 10^{-14}}{1{,}47(\pm 0{,}04) \cdot 10^{-16}}$

*(e) $y = \dfrac{100(\pm 1)}{2(\pm 1)}$

(f) $y = \dfrac{1{,}49(\pm 0{,}02) \cdot 10^{-2} - 4{,}97(\pm 0{,}06) \cdot 10^{-3}}{27{,}1(\pm 0{,}7) + 8{,}99(\pm 0{,}08)}$

6-11. Calculez l'écart-type absolu et le coefficient de variation pour les résultats des calculs suivants. Arrondissez chaque résultat de manière à n'y inclure que des chiffres significatifs. Les nombres entre parenthèses sont les écarts-types absolus.

*(a) $y = \log [2{,}00(\pm 0{,}03) \cdot 10^{-4}]$

(b) $y = \log [4{,}42(\pm 0{,}01) \cdot 10^{37}]$

*(c) $y = 10^{[1{,}200(\pm 0{,}003)]}$

(d) $y = 10^{[49{,}54(\pm 0{,}04)]}$

6-12. Calculez l'écart-type absolu et le coefficient de variation pour les résultats des calculs suivants. Arrondissez chaque résultat de manière à n'y inclure que des chiffres significatifs. Les nombres entre parenthèses sont les écarts-types absolus.

*(a) $y = [4{,}17(\pm 0{,}03) \cdot 10^{-4}]^3$

(b) $y = [2{,}936(\pm 0{,}002)]^{1/4}$

***6-13.** Lors de la mesure du diamètre d d'une sphère, l'écart-type est de ± 0,02 cm. Que vaut l'écart-type sur le volume calculé V de la sphère si $d = 2{,}15$ cm.

6-14. On a mesuré le diamètre intérieur d'une cuve cylindrique. Les résultats de quatre mesures sont 5,2, 5,7, 5,3 et 5,5 m. Les mesures de la hauteur de la cuve a donné 7,9, 7,8 et 7,6 m. Calculez le volume en litres de la cuve et l'écart-type du résultat.

***6-15.** Lors du dosage volumétrique d'un analyte A, les résultats obtenus et leurs écarts-types sont les suivants :

Lecture initiale de la burette	0,19 mL	0,02 mL
Lecture finale de la burette	9,26 mL	0,03 mL
Masse de l'échantillon	45,0 mg	0,2 mg

À partir de ces données, trouvez le coefficient de variation du résultat final pour le % de A qui est obtenu en utilisant l'équation ci-dessous et en considérant qu'il n'y a pas d'incertitude sur la masse équivalente.

% A = volume de titrant × masse équivalente × 100/masse d'échantillon

6-16. Dans le chapitre 28, on discute de la spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif.* Dans cette méthode, le nombre d'atomes excités à un certain niveau énergétique dépend fortement de la température. Pour un élément dont l'énergie d'excitation E est en joules (J), le signal S d'émission ICP peut s'écrire

$$S = k' e^{-E/kT}$$

où k' est une constante indépendante de la température, T est la température absolue en kelvins (K) et k est la constante de Boltzmann ($1{,}3807 \cdot 10^{-23}$ J K^{-1}). Pour une température ICP moyenne de 6500 K et pour le Cu avec une énergie d'excitation de $6{,}12 \cdot 10^{-19}$ J, avec quelle précision doit-on contrôler la température ICP pour que le coefficient de variation du signal d'émission ne dépasse pas 1% ?

***6-17.** Dans le chapitre 24, on montre que la spectrométrie d'absorption moléculaire quantitative est basée sur la loi de Beer qui peut s'écrire

$$-\log T = \varepsilon b c_X$$

où T est la transmittance d'une solution d'un analyte X, b est l'épaisseur de la solution absorbante, c_X est la concentration molaire de X et ε est une constante déterminée expérimentalement. En mesurant la transmittance d'une série de solutions étalons de X, on a trouvé que εb vaut 3312(± 12) M^{-1}, où le nombre entre parenthèses est l'écart-type absolu.

Les mesures sur une solution inconnue de X ont été effectuées dans une cellule identique à celle qui a été utilisée pour déterminer εb. On a obtenu comme résultats T = 0,213, 0,216, 0,208, et 0,214. Calculez (a) la concentration molaire de l'analyte c_X, (b) l'écart-type absolu de c_X et (c) le coefficient de variation de c_X.

6-18. Le dosage du potassium dans plusieurs préparations d'engrais a fourni les données suivantes :

Échantillon	Pourcentage en K^+
1	6,02, 6,04, 5,88, 6,06, 5,82
2	7,48, 7,47, 7,29
3	3,90, 3,96, 4,16, 3,96
4	4,48, 4,65, 4,68, 4,42
5	5,29, 5,13, 5,14, 5,28, 5,20

Les préparations ont été tirées au hasard de la même population.

(a) Calculez la moyenne et l'écart-type s pour chaque échantillon.
(b) Estimez la valeur groupée $s_{groupé}$.
(c) Pourquoi $s_{groupé}$ est une meilleure estimation de σ que l'écart-type de chaque échantillon ?

***6-19.** Lors du dosage du sucre résiduel dans six bouteilles de vin du même cépage, on a obtenu les résultats suivants :

Bouteille	Pourcentage (m/v) en sucre résiduel
1	1,02, 0,84, 0,99
2	1,13, 1,02, 1,17, 1,02
3	1,25, 1,32, 1,13, 1,20, 1,12
4	0,77, 0,58, 0,61, 0,72
5	0,73, 0,92, 0,90
6	0,73, 0,88, 0,72, 0,70

(a) Évaluez s, l'écart-type pour chaque série de données.
(b) Groupez les données pour établir un écart-type absolu pour la méthode.

* N.d.tr. : abréviation en anglais : *ICP*.

6-20. Neuf échantillons de préparations illégales d'héroïne ont été analysés deux fois par une technique de chromatographie gazeuse. Les préparations ont été tirées au hasard de la même population. Groupez les données suivantes pour établir une estimation de σ pour la procédure.

Échantillon	Héroïne/%	Échantillon	Héroïne/%
1	2,24, 2,27	6	1,07, 1,02
2	8,4, 8,7	7	14,4, 14,8
3	7,6, 7,5	8	21,9, 21,1
4	11,9, 12,6	9	8,8, 8,4
5	4,3, 4,2		

***6-21.** Calculez une valeur groupée de σ à partir de l'analyse spectrophotométrique suivante de l'acide nitrilotriacétique (NTA) présent dans l'eau de la rivière Ohio :

Échantillon	NTA/ppb
1	13, 19, 12, 7
2	42, 40, 39
3	29, 25, 26, 23, 30

6-22. Connectez-vous au site **www.cengage.com/chemistry/skoog/fac9**, choisissez le chapitre 6 et allez à *Web Works*. Trouvez le lien vers le site du *NIST Statistical Reference Datasets*. Dans les *Dataset Archives*, trouvez la section *Univariate Summary Statistics* et sélectionnez la série de données Mavro. Cette série de données réelles provient des études d'un chimiste du *NIST*, Radu Mavrodineaunu. Son étude portait sur la détermination d'une valeur certifiée de transmittance pour un filtre optique. Cliquez sur le fichier de données en format ASCII. Les données en bas de page comprennent 50 valeurs de transmittance récoltées par Mavrodineaunu. Lorsque les données s'affichent à l'écran, utilisez la souris pour sélectionner uniquement les 50 valeurs de transmittance, puis cliquez sur **Edition/Copier** (ou utilisez **Ctrl-C**) pour transférer les données dans le presse-papiers. Ouvrez une nouvelle feuille de calcul dans Excel, et cliquez sur **Edition/Coller** (ou utilisez **Ctrl-V**) pour insérer les données dans la colonne B. Ensuite, déterminez la moyenne et l'écart-type, et comparez vos valeurs à celles que vous trouverez en cliquant sur *Certified Values* sur la page web du *NIST*. Assurez-vous d'augmenter le nombre de décimales affichées afin de pouvoir comparer tous les chiffres. Commentez toute différence éventuelle entre vos résultats et les valeurs certifiées. Suggérez des causes possibles de ces différences.

6-23. Problème défi. Connectez-vous au site **www.cengage.com/chemistry/skoog/fac9**, choisissez le chapitre 6 et allez à *Web Works*. Trouvez le site du *NIST Statistical Reference Datasets* et les *Dataset Archives*. Cliquez sur *Analysis of Variance* et cherchez l'ensemble des données des masses atomiques (*AtmWtAg*). Sélectionnez les données formatées en deux colonnes. La page web contient la masse atomique de l'argent présentée par L. J. Powell, T. J. Murphy et J. W. Gramlich, *The Absolute Isotopic Abundance & Atomic Weight of a Reference Sample of Silver*, *NBS Journal of Research*, **1982**, *87*, p. 9-19. La page que vous voyez contient 48 valeurs de la masse atomique de l'argent : 24 déterminées par un appareil et 24 par un autre.

(a) Importez d'abord les données. Une fois les données à l'écran, cliquez sur **Fichier/Enregistrer sous...,** et *Ag_Atomic_Wtt.dat* apparaîtra dans le champ *File name*. Cliquez sur **Enregistrer**. Démarrez Excel, cliquez sur **Fichier/Ouvrir,** vérifiez que l'option **Tous les fichiers** soit sélectionnée dans le menu **Types de Fichiers**. Trouvez *Ag_Atomic_Wtt.dat*, sélectionnez le nom du fichier et cliquez sur **Ouvrir**. Lorsque l'assistant d'importation de texte apparaît, cliquez sur **Délimité** puis **Suivant**. Dans la fenêtre suivante, vérifiez que seul **Espace** est coché, et déroulez jusqu'au bas du fichier pour vous assurer qu'Excel trace des verticales pour séparer les deux colonnes de données de masses atomiques ; ensuite cliquez sur **Terminer**. Les données devraient apparaître dans le tableur. Les données des 60 premières lignes ont un aspect un peu désorganisé, mais à partir de la ligne 61, les données de masses atomiques doivent apparaître en deux colonnes. Il se peut que vous deviez changer les formats des nombres pour que les données correspondent aux deux colonnes.

(b) Déterminez ensuite la moyenne et l'écart-type des deux ensembles de données. Déterminez aussi les coefficients de variation pour chaque ensemble de données.

(c) Par la suite, déterminez l'écart-type groupé des deux ensembles de données et comparez vos valeurs à celles des écarts-types certifiés présentés lorsque vous cliquez sur les *Certified Values* de la page web du NIST. Assurez-vous d'augmenter le nombre de chiffres affichés dans votre feuille de calcul afin de pouvoir comparer tous les chiffres.

(d) Comparez votre somme de carrés des écarts aux deux moyennes avec la valeur du NIST pour la somme des carrés certifiée (par instrument). Commentez toute différence que vous trouverez entre vos résultats et les valeurs certifiées. Suggérez des causes possibles de ces différences.

(e) Comparez les valeurs moyennes des deux ensembles de données de la masse atomique de l'argent avec la valeur généralement acceptée. En supposant que la valeur généralement acceptée est la vraie valeur, déterminez l'erreur absolue et le pourcentage d'erreur relative.

CHAPITRE 7

Traitement et évaluation des données statistiques

On compare souvent les conséquences d'erreurs commises dans les tests statistiques à ce qui se passe lors des procédures judiciaires. La photo montre *The holdout** de Norman Rockwell en couverture du *Saturday Evening Post* du 14 février 1959. Une des douze jurés n'est pas d'accord avec les autres, et ceux-ci essaient de la convaincre. Dans la salle de délibération, on peut faire deux types d'erreurs. Une personne innocente peut être condamnée ou une personne coupable peut être acquittée. Dans notre système judiciaire, on considère qu'il est plus grave de condamner un innocent que d'acquitter un coupable.

De même, lors de tests statistiques visant à déterminer si deux grandeurs sont les mêmes, on peut faire deux types d'erreurs. Une erreur de type I se produit lorsqu'on rejette l'hypothèse que deux grandeurs soient les mêmes alors qu'elles sont statistiquement identiques. Une erreur de type II se produit lorsqu'on accepte qu'elles soient les mêmes alors qu'elles ne sont pas statistiquement identiques. Dans ce chapitre, on étudie notamment les caractéristiques de ces erreurs lors de tests statistiques et les moyens de les minimiser.

Courtesy of the Norman Rockwell Family Agency

Les scientifiques utilisent l'analyse statistique des données pour évaluer la qualité des mesures expérimentales, tester diverses hypothèses et développer des modèles qui décrivent les résultats expérimentaux. Dans le chapitre 8, on présente des techniques utilisées pour construire des modèles mathématiques pour l'étalonnage et d'autres objectifs. Dans ce chapitre, on considère plusieurs des applications les plus courantes du traitement statistique des données. Ces applications consistent à :

1. *définir, autour de la moyenne d'une série de résultats analytiques, un intervalle numérique dans lequel on peut s'attendre à ce que la moyenne de la population se situe avec une certaine probabilité. Cet intervalle est appelé l'**intervalle de confiance** (IC). L'intervalle de confiance est lié à l'écart-type de la moyenne.*
2. *déterminer le nombre de mesures d'une série requis pour garantir qu'une moyenne expérimentale se situe dans un certain domaine avec un niveau de probabilité donné.*
3. *estimer la probabilité que (a) une moyenne expérimentale et sa valeur réelle ou (b) deux moyennes expérimentales diffèrent, c'est-à-dire si la différence est réelle ou simplement le résultat d'erreurs aléatoires. Ce test est particulièrement important pour découvrir des erreurs systématiques dans une méthode ou pour déterminer si deux échantillons ont la même origine.*
4. *déterminer, pour une probabilité donnée, si la précision de deux séries de mesures diffère.*
5. *comparer les moyennes de plusieurs échantillons pour déterminer si la différence des moyennes est réelle ou le résultat d'erreurs aléatoires. Cette méthode s'appelle une **analyse de variance**.*
6. *décider s'il faut rejeter ou garder une valeur apparemment excentrique dans une série de mesures.*

*N.d.tr. : la résistance.

7A LES INTERVALLES DE CONFIANCE

L'**intervalle de confiance** pour la moyenne est le domaine de valeurs dans lequel la moyenne de la population μ se situe avec un certain degré de probabilité.

Dans la plupart des analyses chimiques quantitatives, on ne peut pas déterminer la vraie valeur de la moyenne μ parce que cela exigerait un très grand nombre de mesures (tendant vers l'infini). Cependant, la statistique permet de fixer, autour d'une moyenne $\overline{x}$ déterminée expérimentalement, des limites entre lesquelles la moyenne de la population μ se situe avec un certain degré de probabilité. Cet intervalle est appelé l'**intervalle de confiance** (IC), et ses limites, les **limites de confiance**. Par exemple, si l'on dit que, pour un ensemble de dosages du potassium, il est probable à 99% que la vraie moyenne de la population soit comprise dans l'intervalle (7,25 ± 0,15)% de K, c'est que la moyenne se trouve dans l'intervalle compris entre 7,10 et 7,40% de K avec une probabilité de 99%.

La largeur de l'intervalle de confiance, qui est calculé à partir de l'écart-type de l'échantillon, diminue lorsque s, l'écart-type de l'échantillon, se rapproche de σ, l'écart-type de la population. Si s est une bonne approximation de σ, l'intervalle de confiance peut être beaucoup plus étroit que si l'estimation de σ n'est basée que sur quelques mesures.

7A-1 L'intervalle de confiance lorsque *s* est une bonne approximation de σ

La **figure 7-1** présente cinq courbes d'erreur normales pour lesquelles la fréquence relative est portée en fonction de la grandeur z (voir équation 6-2, page 100) qui est l'écart à la moyenne *divisé par l'écart-type de la population*. Les aires ombrées de chaque graphique sont comprises entre les valeurs de $-z$ et de $+z$ qui sont indiquées à gauche et à droite des courbes. Les nombres à l'intérieur des aires ombrées expriment le pourcentage de l'aire totale sous la courbe qui est compris entre ces valeurs de z. Ainsi, comme le montre la courbe (a), 50% de l'aire sous une courbe gaussienne se situe entre $-0{,}67\sigma$ et $+0{,}67\sigma$. D'après les courbes (b) et (c), on voit que 80% de l'aire totale est comprise entre $-1{,}28\sigma$ et $+1{,}28\sigma$ et que 90% l'est entre $-1{,}64\sigma$ et $+1{,}64\sigma$. Ces relations permettent de définir autour d'une mesure un domaine de valeurs dans lequel la moyenne réelle a une certaine probabilité de se trouver, *à condition de disposer d'une estimation raisonnable de* σ. Par exemple, si l'on obtient un résultat x à partir d'un ensemble de données avec un écart-type de σ, on peut admettre que, dans 90% des cas, la moyenne réelle μ se trouve dans l'intervalle $x \pm 1{,}64\sigma$ (voir figure 7-1c). Cette probabilité est appelée le **degré de confiance** (DC). Dans l'exemple de la figure 7-1c, le degré de confiance est de 90% et l'intervalle de confiance est compris entre $-1{,}64\sigma$ et $+1{,}64\sigma$. La probabilité qu'un résultat soit *extérieur* à l'intervalle de confiance est souvent appelé le **niveau de signification** (ou niveau de risque).

Le **degré de confiance** indique la probabilité que la moyenne réelle se situe dans un certain intervalle. Il s'exprime souvent en pourcentage.

Si l'on fait une seule mesure x à partir d'une distribution de σ connu, on peut dire que la moyenne réelle doit se trouver dans l'intervalle $x \pm z\sigma$ avec une probabilité qui dépend de z. Cette probabilité vaut 90% pour $z = 1{,}64$, 95% pour $z = 1{,}96$, et 99% pour $z = 2{,}58$, comme le montrent les figures 7-1c, d et e. On trouve une expression générale de l'intervalle de confiance de la moyenne réelle basée sur une seule mesure x en reformulant l'équation 6-2 (n'oubliez pas que z peut prendre des valeurs positives ou négatives). Dès lors,

$$\text{IC pour } \mu = x \pm z\sigma \tag{7-1}$$

Toutefois, on estime rarement la moyenne réelle à partir d'une seule mesure. On emploie plutôt la moyenne expérimentale $\overline{x}$ de N mesures comme meilleure estimation de μ. Dans ce cas, dans l'équation 7-1, on remplace x par $\overline{x}$ et σ par l'erreur-type de la moyenne $\sigma/\sqrt{N}$, ce qui donne

$$\text{IC pour } \mu = \overline{x} \pm \frac{z\sigma}{\sqrt{N}} \tag{7-2}$$

TABLEAU 7-1

Degré de confiance pour diverses valeurs de *z*

Degré de confiance/%	*z*
50	0,67
68	1,00
80	1,28
90	1,64
95	1,96
95,4	2,00
99	2,58
99,7	3,00
99,9	3,29

TABLEAU 7-2

Largeur de l'intervalle de confiance en fonction du nombre de mesures dans la moyenne

Nombre de mesures dans la moyenne	Largeur relative de l'intervalle de confiance
1	1,00
2	0,71
3	0,58
4	0,50
5	0,45
6	0,41
10	0,32

Dans le **tableau 7-1**, on trouve les valeurs de *z* pour divers degrés de confiance et, dans le **tableau 7-2**, on montre la largeur relative de l'intervalle de confiance en fonction de *N*. Dans l'exemple 7-1, on donne des calculs d'intervalles de confiance. Dans l'exemple 7-2, on calcule le nombre de mesures nécessaires pour atteindre un intervalle de confiance donné.

EXEMPLE 7-1

Calculez les intervalles de confiance à 80% et à 95% pour (a) la première donnée (1108 mg/L de glucose) de l'exemple 6-2 (page 107) et (b) la valeur moyenne (1100,3 mg/L) du mois 1 de cet exemple, en supposant que $s = 19$ est une bonne estimation de σ.

Solution

(a) Dans le tableau 7-1, on voit que $z = 1{,}28$ et 1,96 pour les degrés de confiance de 80% et de 95%. En remplaçant dans l'équation 7-1, on a

$$\text{IC à } 80\% = 1108 \pm 1{,}28 \times 19 = (1108 \pm 24{,}3)\ \text{mg/L}$$

$$\text{IC à } 95\% = 1108 \pm 1{,}96 \times 19 = (1108 \pm 37{,}2)\ \text{mg/L}$$

À partir de ces calculs, on peut conclure qu'il est probable à 80% que la moyenne de la population μ (qui, *en l'absence de toute erreur systématique,* est la vraie valeur) se situe dans l'intervalle de 1083,7 à 1132,3 mg/L de glucose. De plus, il est probable à 95% que μ soit compris dans l'intervalle entre 1070,8 et 1145,2 mg/L.

(b) Pour les sept mesures,

$$\text{IC à } 80\% = 1100{,}3 \pm \frac{1{,}28 \times 19}{\sqrt{7}} = (1100{,}3 \pm 9{,}2)\ \text{mg/L}$$

$$\text{IC à } 95\% = 1100{,}3 \pm \frac{1{,}96 \times 19}{\sqrt{7}} = (1100{,}3 \pm 14{,}1)\ \text{mg/L}$$

Ainsi, d'après la moyenne expérimentale ($\bar{x} = 1100{,}3$ mg/L), on conclut qu'il y a 80% de chances que μ soit située dans l'intervalle entre 1091,1 et 1109,5 mg/L de glucose et 95% de chances qu'elle soit située entre 1086,2 et 1114,4 mg/L de glucose. Notez que les intervalles sont considérablement plus petits lorsqu'on utilise la moyenne expérimentale plutôt qu'une seule valeur.

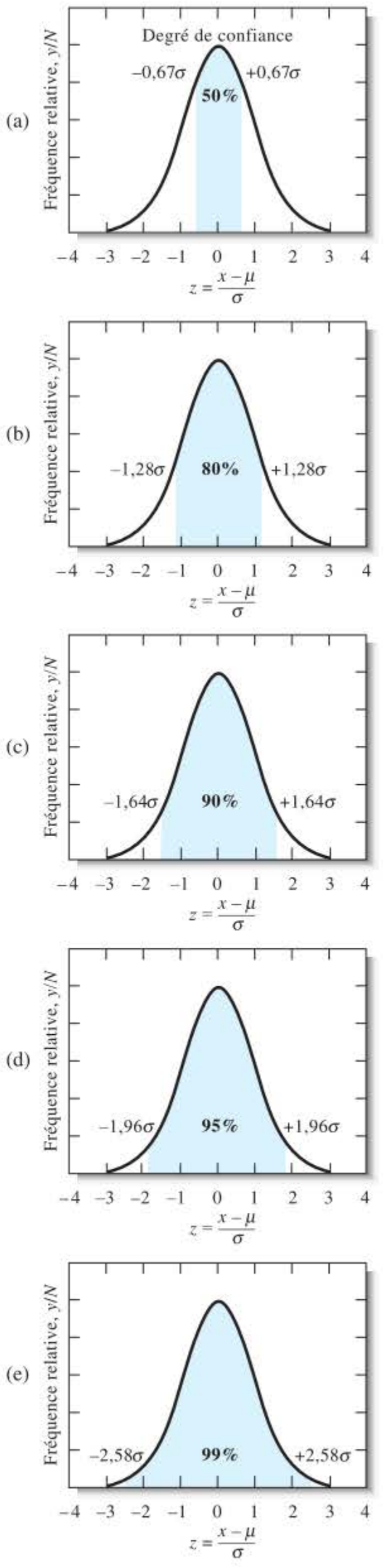


Figure 7-1 Aires sous une courbe gaussienne pour diverses valeurs de ± z.

EXEMPLE 7-2

Combien faut-il de mesures sur l'échantillon du mois 1 de l'exemple 6-2 pour que l'intervalle de confiance à 95% soit ramené à (1100,3 ± 10,0) mg/L de glucose ?

Solution

On veut que le terme $\pm \frac{z\sigma}{\sqrt{N}}$ soit égal à ± 10,0 mg/L de glucose.

$$\frac{z\sigma}{\sqrt{N}} = \frac{1,96 \times 19}{\sqrt{N}} = 10,0$$

$$\sqrt{N} = \frac{1,96 \times 19}{10,0} = 3,724$$

$$N = (3,724)^2 = 13,9$$

On peut donc en conclure qu'il faut 14 mesures pour avoir un peu plus de 95% de chances que la moyenne de la population se situe à moins de ± 10,0 mg/L de la moyenne expérimentale.

L'équation 7-2 indique que l'intervalle de confiance d'une analyse peut être réduit de moitié en faisant la moyenne de quatre mesures. Seize mesures rétrécissent l'intervalle d'un facteur 4, et ainsi de suite. Toutefois, on atteint rapidement un point où l'acquisition de résultats supplémentaires n'apporte plus grand chose. On tire habituellement profit du gain relativement important obtenu en passant de deux à quatre mesures, mais on ne peut que rarement mobiliser le temps ou le nombre d'échantillons requis pour améliorer davantage les intervalles de confiance par des mesures supplémentaires.

Il est essentiel de toujours garder à l'esprit que les intervalles de confiance basés sur l'équation 7-2 ne s'appliquent *qu'en l'absence de biais et uniquement si l'on peut considérer que s est une bonne approximation de σ*. On indique que s est une bonne estimation de σ en utilisant l'expression $s \rightarrow \sigma$ (s tend vers σ).

Résumé de la feuille de calcul Dans le chapitre 2 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*, 2e éd.. on étudie l'utilisation de la fonction INTERVALLE.CONFIANCE() pour obtenir les intervalles de confiance lorsque σ est connu. On obtient les intervalles de confiance à 80 et à 90% pour les données de l'exemple 7-1.

7A-2 L'intervalle de confiance lorsque σ est inconnu

Souvent, par manque de temps ou de quantité suffisante d'échantillon, il n'est pas possible d'effectuer assez de mesures pour faire l'hypothèse que s est une bonne estimation de σ. Dans ce cas, une seule série de mesures doit non seulement permettre de déterminer une moyenne, mais aussi d'estimer sa précision. Comme on l'a vu auparavant, la valeur de s calculée à partir d'un petit nombre de données peut être tout à fait incertaine. Dès lors, les intervalles de confiance sont nécessairement plus étendus lorsqu'on doit utiliser une valeur de s sur un petit échantillon comme estimation de σ.

Le t statistique est souvent appelé le ***t de Student***. Student est le pseudonyme qu'a utilisé W. S. Gossett lorsqu'il publia son fameux article sur t en 1908 (voir encadré 7-1).

Pour tenir compte de la valeur de s, on utilise le paramètre statistique t qui est défini de la même manière que z (voir équation 6-2), mais où s est remplacé par σ :

$$t = \frac{x - \mu}{s} \qquad (7\text{-}3)$$

TABLEAU 7-3

Valeurs de *t* pour divers degrés de probabilité

Degrés de liberté	80%	90%	95%	99%	99,9%
1	3,08	6,31	12,7	63,7	637
2	1,89	2,92	4,30	9,92	31,6
3	1,64	2,35	3,18	5,84	12,9
4	1,53	2,13	2,78	4,60	8,61
5	1,48	2,02	2,57	4,03	6,87
6	1,44	1,94	2,45	3,71	5,96
7	1,42	1,90	2,36	3,50	5,41
8	1,40	1,86	2,31	3,36	5,04
9	1,38	1,83	2,26	3,25	4,78
10	1,37	1,81	2,23	3,17	4,59
15	1,34	1,75	2,13	2,95	4,07
20	1,32	1,73	2,09	2,84	3,85
40	1,30	1,68	2,02	2,70	3,55
60	1,30	1,67	2,00	2,62	3,46
∞	1,28	1,64	1,96	2,58	3,29

Pour la moyenne de N mesures,

$$t = \frac{\bar{x} - \mu}{s / \sqrt{N}} \tag{7-4}$$

Comme z dans l'équation 7-1, t dépend du degré de confiance désiré. Toutefois, t dépend aussi du nombre de degrés de liberté impliqué dans le calcul de s. Le **tableau 7-3** donne des valeurs de t pour quelques degrés de liberté. On trouve des tables plus complètes dans divers manuels de mathématiques et de statistique. Notez que t tend vers z lorsque le nombre de degrés de liberté augmente.

L'intervalle de confiance pour la moyenne d'une série de N mesures peut être calculé à partir de t par une équation semblable à l'équation 7-2 :

$$\text{IC pour } \mu = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{N}} \tag{7-5}$$

L'utilisation du t statistique pour l'intervalle de confiance est illustré dans l'exemple 7-3.

ENCADRÉ 7-1

W. S. Gossett ("Student")

William Gossett est né en Angleterre en 1876. Il suivit les cours du *New College* de Oxford où il obtint brillamment des diplômes en chimie et en mathématiques. Après ses études, en 1899, il fut engagé à la brasserie Guinness à Dublin, Irlande. En 1906, il effectua un séjour d'étude au *University College* de Londres, auprès du statisticien Karl Pearson qui était célèbre pour ses travaux sur le coefficient de corrélation. Au *University College*, Gossett étudia les limites des distributions binomiale et de Poisson, la distribution d'échantillonnage de la moyenne et de l'écart-type, et plusieurs autres sujets. De retour à la brasserie, il commença ses études classiques sur la statistique des petits échantillons de données tout en travaillant au contrôle qualité. Comme Guinness n'autorisait pas ses employés à publier leurs travaux, Gossett commença à publier ses résultats sous le pseudonyme de «Student». Son travail le plus important, sur le test t, fut développé pour déterminer à quel point les teneurs en levure et en alcool de différents lots de Guinness étaient proches des valeurs de référence établies par la brasserie.

Originally Published in the Journal of Eugenics / Wikimedia Foundation

W. S. Gossett ("Student")

Il découvrit la distribution *t* par le biais d'études mathématiques et empiriques sur des nombres aléatoires. L'article classique sur le test *t* a été publié sous le pseudonyme *Student* dans *Biometrika*, **1908**, *6*, 1. Le *t* statistique est souvent appelé le ***t* de Student**. Les travaux de Gossett témoignent de l'interaction entre la science appliquée (contrôle qualité de la bière) et la recherche théorique (statistique des petits chantillons).

EXEMPLE 7-3

Un chimiste clinique a obtenu les données suivantes pour la teneur en alcool d'un échantillon de sang : % C_2H_5OH = 0,084, 0,089 et 0,079. Calculez l'intervalle de confiance à 95% pour la moyenne en supposant que (a) les trois résultats obtenus sont la seule information sur la précision de la méthode et (b) sur base d'une centaine de mesures antérieures, on sait que s = 0,005% de C_2H_5OH et est une bonne estimation de σ.

Solution

(a) $\sum x_i = 0{,}084 + 0{,}089 + 0{,}079 = 0{,}252$

$$\sum x_i^2 = 0{,}007056 + 0{,}007921 + 0{,}006241 = 0{,}021218$$

$$s = \sqrt{\frac{0{,}021218 - (0{,}252)^2/3}{3-1}} = 0{,}0050\%\ C_2H_5OH$$

Dans ce cas, $\bar{x} = 0{,}252/3 = 0{,}084$. Le tableau 7-3 indique que $t = 4{,}30$ pour deux degrés de liberté et 95% de confiance. Dès lors, en utilisant l'équation 7-5,

$$\text{IC à } 95\% = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{N}} = 0{,}084 \pm \frac{4{,}30 \times 0{,}0050}{\sqrt{3}}$$

$$= (0{,}084 \pm 0{,}012)\%\ \text{de } C_2H_5OH$$

(b) Puisque s = 0,0050% de C_2H_5OH est une bonne estimation de σ, on peut utiliser z et l'équation 7-5

$$\text{IC à } 95\% = \bar{x} \pm \frac{z\sigma}{\sqrt{N}} = 0{,}084 \pm \frac{1{,}96 \times 0{,}0050}{\sqrt{3}}$$

$$= (0{,}084 \pm 0{,}006)\%\ \text{de } C_2H_5OH$$

Notez qu'une bonne connaissance de σ rétrécit l'intervalle de confiance d'une manière significative même si s et σ sont identiques.

7B AIDE STATISTIQUE À LA VÉRIFICATION D'HYPOTHÉSES

La vérification d'hypothèses est à la base de nombreuses décisions prises en science et en technique. Pour expliquer une observation, on construit un modèle hypothétique que l'on contrôle expérimentalement pour en déterminer la validité. Les tests d'hypothèses que l'on décrit s'utilisent pour déterminer si les résultats de ces expériences confirment le modèle. S'ils ne confirment pas le modèle, on rejette l'hypothèse et on en cherche une nouvelle. Si l'on trouve un accord, le modèle hypothétique sert de base à des expériences complémentaires. Lorsque l'hypothèse est confirmée par un nombre suffisant de données expérimentales, elle est reconnue en tant que théorie et reste valable tant qu'elle n'est pas réfutée par de nouvelles données.

Les résultats expérimentaux sont rarement en *parfait* accord avec les prédictions d'un modèle théorique. Par conséquent, les scientifiques et les ingénieurs doivent souvent juger si une différence numérique résulte d'une vraie différence (une erreur systématique) ou est la conséquence des erreurs aléatoires inévitables dans toute mesure. On utilise des tests statistiques pour affiner ces appréciations.

Les tests de ce type utilisent une **hypothèse nulle*** qui suppose que les grandeurs numériques que l'on compare sont, en fait, identiques. On emploie ensuite une distribution de probabilité pour calculer la probabilité que les différences observées résultent d'une erreur aléatoire. En général, si la différence observée est égale ou supérieure à la différence qui se produirait 5 fois sur 100 (niveau de signification de 0,05), on considère que l'hypothèse nulle n'est pas valable et que la différence est significative. Selon le niveau de certitude requis, on peut choisir d'autres niveaux de signification, tels que 0,01 (1%) ou 0,001 (0,1%). Lorsqu'on l'exprime sous forme de fraction, on symbolise souvent le niveau de signification par α. Le degré de confiance (DC) est relié à α par l'expression $DC = (1 - \alpha) \times 100\%$.

En statistique, une **hypothèse nulle** postule que deux grandeurs observées sont les mêmes.

Des exemples spécifiques de tests d'hypothèse que les chimistes utilisent souvent consistent à comparer (1) la moyenne d'une série de données expérimentales avec ce qui est considéré comme la vraie valeur, (2) la moyenne avec la valeur prédite ou limite (seuil) et (3) les moyennes ou les écarts-types de deux ou plusieurs séries de données. Les paragraphes suivants décrivent quelques-unes des méthodes qui permettent de faire ces comparaisons. Le paragraphe 7C traite de comparaisons entre plus de deux moyennes (analyse de variance).

7B-1 Comparaison d'une moyenne expérimentale avec une valeur connue

Il existe de nombreux cas où un scientifique ou un ingénieur doit comparer la moyenne d'une série de données avec une valeur connue. Parfois, la valeur connue est la valeur vraie ou acceptée sur base de connaissances ou d'expériences antérieures, comme lors de la comparaison de dosages de cholestérol avec la valeur certifiée par le NIST dans un échantillon de sérum sanguin. Dans d'autres situations, la valeur connue peut être une valeur prédite par la théorie ou un seuil que l'on utilise pour décider de la présence ou de l'absence d'un constituant, comme une valeur décisionnelle employée lors de la comparaison du taux de mercure au seuil de toxicité dans un échantillon de thon rouge. Dans tous ces cas, on utilise un **test d'hypothèse** statistique pour tirer des conclusions sur la moyenne de la population μ et sa proximité de la valeur connue, qu'on appelle μ_0.

Dans tout test d'hypothèse, on considère deux résultats contradictoires. Le premier, l'hypothèse nulle H_0, affirme que $\mu = \mu_0$. Le second, l'hypothèse alternative H_a, peut

*N.d.tr. : en anglais : *null hypothesis*.

s'exprimer de plusieurs manières. On peut rejeter l'hypothèse nulle en faveur de H_a si μ est différent de μ_0 ($\mu \neq \mu_0$). D'autres hypothèses alternatives sont $\mu > \mu_0$ ou $\mu < \mu_0$. Par exemple, si l'on veut déterminer si la concentration en plomb dans un rejet d'eau industrielle dépasse le maximum autorisé de 0,05 ppm, le test d'hypothèse sera formulé comme suit :

$$H_0 : \mu = 0{,}05 \text{ ppm}$$

$$H_a : \mu > 0{,}05 \text{ ppm}$$

Dans un autre exemple, supposons plutôt que des expériences effectuées sur plusieurs années ont montré que le taux moyen de plomb est de 0,02 ppm. Récemment, on a effectué des modifications du procédé industriel et on suspecte que le taux moyen de plomb a changé. Dans ce cas, on ne se préoccupe pas de savoir s'il est supérieur ou inférieur à 0,02 ppm. Le test d'hypothèse sera alors énoncé comme suit :

$$H_0 : \mu = 0{,}02 \text{ ppm}$$

$$H_a : \mu \neq 0{,}02 \text{ ppm}$$

Pour appliquer le test statistique, il faut mettre en œuvre une procédure de test. Les éléments critiques d'une telle procédure sont l'élaboration d'une statistique de test appropriée et l'identification d'une zone de rejet. La statistique de test est formulée à partir des données sur lesquelles on basera la décision d'accepter ou de rejeter H_0. La région de rejet se compose de toutes les valeurs de la statistique de test pour laquelle H_0 sera rejetée. L'hypothèse nulle est rejetée si la statistique de test se trouve dans la zone de rejet. Pour des tests concernant une ou deux moyennes, la statistique de test peut être la statistique z si l'on dispose d'un grand nombre de mesures ou si l'on connaît σ. Par contre, on utilise très souvent la statistique t pour de petits nombres de mesures avec un σ inconnu. En cas de doute, on utilisera la statistique t.

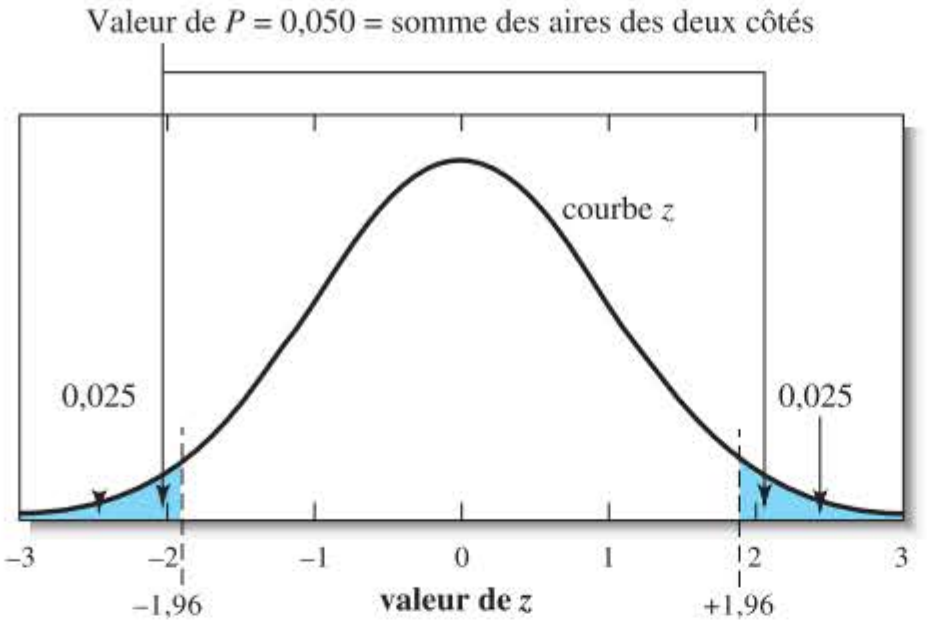
Le test z pour un grand nombre de résultats

Si l'on dispose d'un nombre de résultats assez grand pour que s soit une bonne estimation de σ, le test z est indiqué. La procédure utilisée se résume comme suit :

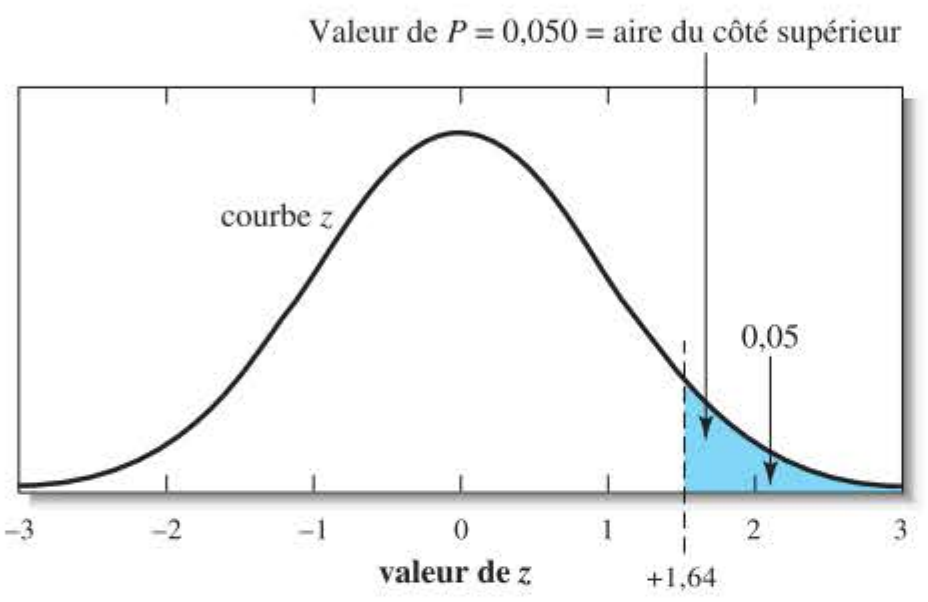
1. Formuler l'hypothèse nulle : $H_0 : \mu = \mu_0$
2. Formuler la statistique de test : $z = \dfrac{\bar{x} - \mu_0}{\sigma / \sqrt{N}}$
3. Formuler l'hypothèse alternative H_a et déterminer la zone de rejet :
   Pour $H_a : \mu \neq \mu_0$, rejeter H_0 si $z \geq z_{crit}$ ou si $z \leq -z_{crit}$ (test bilatéral)
   Pour $H_a : \mu > \mu_0$, rejeter H_0 si $z \geq z_{crit}$ (test unilatéral)
   Pour $H_a : \mu < \mu_0$, rejeter H_0 si $z \leq -z_{crit}$ (test unilatéral)

Les zones de rejet sont illustrées sur la **figure 7-2** pour le degré de confiance à 95%. Notez que pour $H_a : \mu \neq \mu_0$, on peut rejeter pour une valeur positive de z comme pour une valeur négative de z qui dépasse la valeur critique. Ceci s'appelle un **test bilatéral** puisque le critère de rejet peut s'appliquer aux deux extrémités de la distribution. Pour le degré de confiance à 95%, la probabilité que z soit supérieur à z_{crit} vaut 0,025 de chaque côté, soit 0,05 au total. Il n'y a donc que 5% de probabilité qu'une erreur aléatoire conduise à une valeur de $z \geq z_{crit}$ ou de $z \leq -z_{crit}$. Le niveau de signification total est $\alpha = 0{,}05$. D'après le tableau 7-1, la valeur critique est 1,96 dans ce cas.

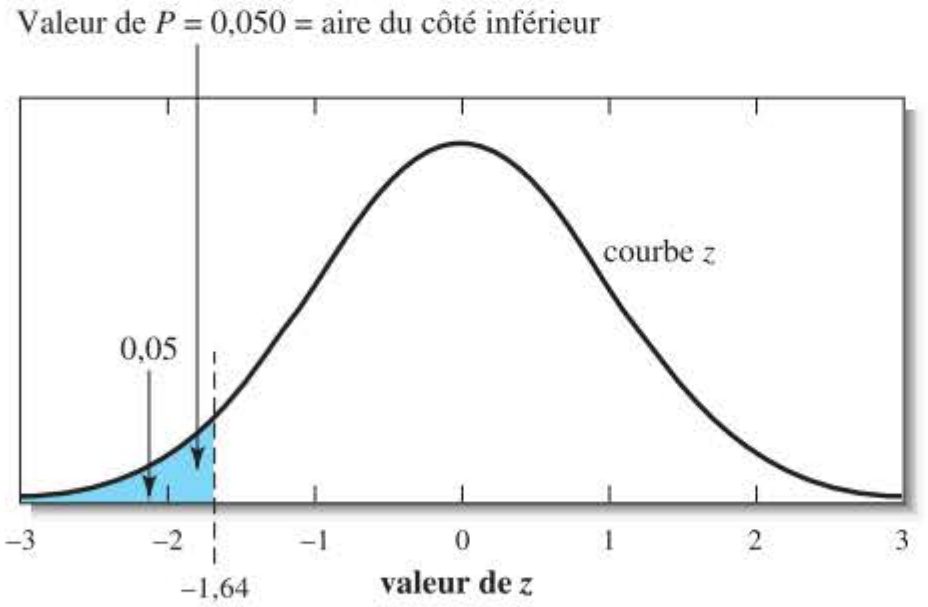
Si par contre notre hypothèse est $H_a : \mu > \mu_0$, c'est un **test unilatéral.** Dans ce cas, on ne peut rejeter que si $z \geq z_{crit}$. Ainsi, pour le degré de confiance à 95%, on veut que la probabilité que z dépasse z_{crit} soit de 5% ou que la probabilité totale pour les deux côtés soit de 10%. Le niveau de signification total doit être $\alpha = 0{,}10$ et la valeur critique donnée par le tableau 7-1 est 1,64. De même, si l'hypothèse alternative est $\mu < \mu_0$, on ne peut la rejeter que si $z \leq -z_{crit}$. La valeur critique de z est à nouveau 1,64 pour ce test unilatéral.



(a)



(b)



(c)

Figure 7-2 Zones de rejet pour le degré de confiance à 95%. (a) Test bilatéral pour $H_a : \mu \neq \mu_0$. Notez que la valeur critique de z est 1,96 comme sur la figure 7-1. (b) Test unilatéral pour $H_a : \mu > \mu_0$. La valeur critique de z est 1,64 de sorte que 95% de l'aire se trouve à la gauche de z_{crit} et 5% de l'aire à droite. (c) Test unilatéral pour $H_a : \mu < \mu_0$. La valeur critique de z est à nouveau de 1,64 de sorte que 5% de l'aire se trouve à la gauche de $-z_{crit}$.

L'exemple 7-4 illustre l'utilisation du test z pour déterminer si la moyenne de 35 valeurs est en accord avec une valeur théorique.

EXEMPLE 7-4

Une classe de 30 étudiants a déterminé que l'énergie d'activation d'une réaction chimique est de 116 kJ/mol (valeur moyenne) avec un écart-type de 22 kJ/mol. Les données sont-elles en accord avec la valeur de la littérature de 129 kJ/mol pour (a) le degré de confiance à 95% et (b) le degré de confiance à 99% ? Estimez la probabilité d'obtenir une moyenne égale à la valeur de la littérature.

Solution

On a assez de valeurs pour que s soit une bonne estimation de σ. Par conséquent, μ_0 est la valeur de la littérature de 129 kJ/mol, donc l'hypothèse nulle est $\mu = 129$ kJ/mol et l'hypothèse alternative est $\mu \neq 129$ kJ/mol. C'est donc un test bilatéral. À partir du tableau 7-1, $z_{crit} = 1{,}96$ pour le degré de confiance à 95% et $z_{crit} = 2{,}58$ pour le degré de confiance à 99%. La statistique de test se calcule comme suit :

$$z = \frac{\bar{x} - \mu_0}{\sigma/\sqrt{N}} = \frac{116 - 129}{22/\sqrt{30}} = -3{,}27$$

Puisque $z \leq -1{,}96$, on rejette l'hypothèse nulle au degré de confiance à 95%. Notez aussi que, puisque $z \leq -2{,}58$, on rejette aussi H_0 au degré de confiance à 99%. Pour estimer la probabilité d'obtenir une valeur moyenne $\mu = 116$ kJ/mol, il faut trouver la probabilité d'obtenir une valeur de z de 3,27. D'après le tableau 7-1, la probabilité d'obtenir une valeur de z aussi élevée en raison de l'erreur aléatoire n'est que d'environ 0,2%. Tous ces résultats conduisent à la conclusion que la moyenne des étudiants diffère vraiment de la valeur de la littérature et ne résulte pas seulement d'erreurs aléatoires.

Le test t pour un petit nombre de résultats

Pour un petit nombre de résultats, on utilise une procédure similaire au test z, sauf que la statistique de test est la statistique t. On teste à nouveau l'hypothèse nulle $H_0 : \mu = \mu_0$ où μ_0 est une valeur spécifique de μ comme valeur acceptée, valeur théorique ou valeur seuil. La procédure est la suivante :

1. Formulez l'hypothèse nulle : $H_0 : \mu = \mu_0$
2. Formulez la statistique de test : $t = \dfrac{\bar{x} - \mu_0}{s/\sqrt{N}}$
3. Formulez l'hypothèse alternative H_a et déterminez la zone de rejet :

   Pour $H_a : \mu \neq \mu_0$, rejetez H_0 si $t \geq t_{crit}$ ou si $t \leq -t_{crit}$ (test bilatéral)
   Pour $H_a : \mu > \mu_0$, rejetez H_0 si $t \geq t_{crit}$ (test unilatéral)
   Pour $H_a : \mu < \mu_0$, rejetez H_0 si $t \leq -t_{crit}$ (test unilatéral)

Comme illustration, on considère la recherche d'une erreur systématique dans une méthode analytique où l'on analyse un échantillon dont la composition exacte est connue. Le dosage de l'analyte donne une moyenne expérimentale qui est une estimation de la moyenne de la population. Si la méthode analytique ne comporte pas d'erreur systématique, ou biais, des erreurs aléatoires devraient donner une fréquence de distribution montrée par la courbe A de la **figure 7-3**. La méthode B est affectée d'une erreur systématique, de sorte que $\bar{x}_B$, qui donne une estimation de μ_B, diffère de la valeur admise μ_0. Le biais est donné par

$$\text{biais} = \mu_B - \mu_0 \tag{7-6}$$

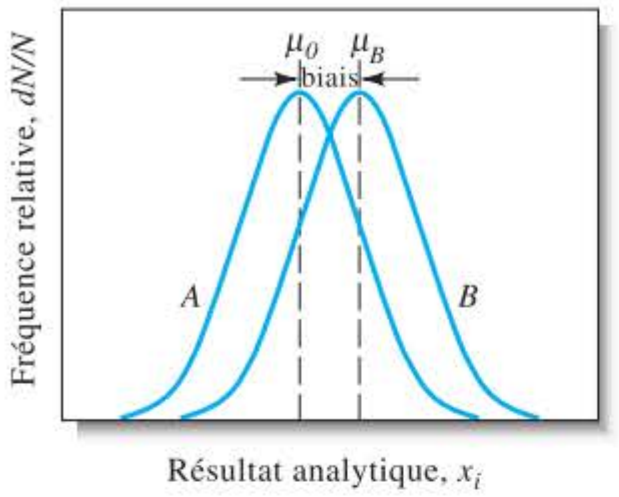


Figure 7-3 Illustration d'une erreur systématique dans une méthode analytique. La courbe *A* est la distribution de fréquence pour la valeur présumée par une méthode sans biais. La courbe *B* illustre la distribution de fréquence de résultats pour une méthode qui peut avoir un biais significatif.

Lorsqu'on recherche un biais, on ne sait pas au départ si la différence entre la moyenne expérimentale et la valeur acceptée résulte d'une erreur aléatoire ou d'une erreur systématique avérée. Le test *t* est utilisé pour déterminer si cette différence est significative. L'exemple 7-5 illustre l'utilisation du test *t* pour déterminer s'il y a un biais dans une méthode.

EXEMPLE 7-5

Une nouvelle méthode de dosage rapide du soufre dans les kérosènes a été testée sur un échantillon de composition connue contenant 0,123% de S ($\mu_0 = 0{,}123\%$). Les résultats sont : % en S = 0,112, 0,118, 0,115 et 0,119. Ces données indiquent-elles qu'il existe un biais dans la méthode à 95% de niveau de confiance ?

Solution

L'hypothèse nulle est $H_0 : \mu = 0{,}123\%$ de S, et l'hypothèse alternative est $H_a : \mu \neq 0{,}123\%$ de S.

$$\sum x_i = 0{,}112 + 0{,}118 + 0{,}115 + 0{,}119 = 0{,}464$$

$$\bar{x} = 0{,}464/4 = 0{,}116\% \text{ de S}$$

$$\sum x_i^2 = 0{,}012544 + 0{,}013924 + 0{,}013225 + 0{,}014161 = 0{,}53854$$

$$s = \sqrt{\frac{0{,}053854 - (0{,}464)^2/4}{4-1}} = \sqrt{\frac{0{,}000030}{3}} = 0{,}0032\% \text{ de S}$$

Dès lors, on peut calculer le test statistique

$$t = \frac{\bar{x} - \mu_0}{s/\sqrt{N}} = \frac{0{,}116 - 0{,}123}{0{,}0032/\sqrt{4}} = -4{,}375$$

Dans le tableau 7-3, on trouve que pour trois degrés de liberté et le degré de confiance à 95%, la valeur critique de *t* est 3,18. Puisque $t \leq -3{,}18$, on en conclut qu'il y a une différence significative au degré de confiance à 95%, et donc un biais dans la méthode. Notez que si l'on faisait ce test au degré de confiance à 99%, $t_{crit} = 5{,}84$ (voir tableau 7-3). Puisque – 4,375 est plus grand que – 5,84, on peut accepter l'hypothèse nulle au degré de confiance à 99%, et conclure qu'il n'y a pas de différence entre les résultats expérimentaux et les valeurs admises. Notez dans ce cas que la conclusion dépend du degré de confiance utilisé. Comme on le verra, le choix du degré de confiance dépend de la possibilité d'accepter une erreur dans le résultat. Le niveau de signification (niveau de risque) (0,05 ou 0,01) est la probabilité de faire une erreur en rejetant l'hypothèse nulle (voir paragraphe 7B-3).

La probabilité qu'une différence aussi grande se produise uniquement à cause d'erreurs aléatoires peut être obtenue à l'aide de la fonction Excel LOI. STUDENT(*x*;degrés_liberté;uni/bilatéral), où *x* est la valeur de test de *t* (4,375), degrés_liberté vaut 3 dans ce cas, et uni/bilatéral = 2. Le résultat est LOI. STUDENT(4,375; 3;2) = 0,022. Donc, il n'y a que 2,2% de probabilité d'obtenir une valeur aussi grande à cause d'erreurs aléatoires. La valeur critique de *t* pour un degré de confiance donné peut être obtenue à l'aide de la fonction Excel LOI.STUDENT.INVERSE(probabilité;degrés_liberté). Dans ce cas, LOI.STUDENT.INVERSE(0,05;3) = 3,1825.

Si d'autres expériences confirmaient que la méthode donne toujours des résultats par défaut, on dirait que la méthode présente un **biais négatif**.

7B-2 Comparaison entre deux moyennes expérimentales

Les scientifiques doivent souvent juger si la différence entre les moyennes de deux séries de données est réelle ou résulte d'erreurs aléatoires. Dans certains cas, on utilise les résultats d'analyses chimiques pour déterminer si deux matériaux sont identiques. Dans d'autres cas, les résultats permettent de déterminer si deux méthodes analytiques donnent les mêmes valeurs ou si deux analystes utilisant les mêmes méthodes obtiennent les mêmes moyennes. On peut utiliser une extension de ces traitements pour analyser des données couplées. Les données sont souvent récoltées par paires pour éliminer une source de variabilité en se focalisant sur les différences au sein de chaque paire.

Le test t sur les différences entre des moyennes

On peut tester la différence entre deux moyennes avec le test z modifié pour tenir compte d'une comparaison de deux séries de données, si l'on a de grands nombres de mesures dans les deux séries. Le plus souvent, les deux séries ne contiennent que quelques résultats, et il faut utiliser le test t. À titre d'illustration, supposons que N_1 analyses effectuées par l'analyste 1 ont conduit à une valeur moyenne $\overline{x}_1$ et que N_2 analyses obtenues par la même méthode par l'analyste 2 ont donné $\overline{x}_2$. L'hypothèse nulle énonce que les deux moyennes sont identiques et que toute différence résulte d'erreurs aléatoires. Dès lors, on peut écrire $H_0 : \mu_1 = \mu_2$. Le plus souvent lorsqu'on teste des différences entre moyennes, l'hypothèse alternative est $H_a : \mu_1 \neq \mu_2$, et le test est un test bilatéral. Cependant, dans certains cas, on pourrait tester $H_a : \mu_1 > \mu_2$ ou $H_a : \mu_1 < \mu_2$, et utiliser un test unilatéral. Ici, on envisage le cas où l'on utilise le test bilatéral.

Si les données ont été récoltées de la même manière et si les deux analystes ont été soigneux, on peut admettre que les écarts-types des deux séries de mesures sont les mêmes. Par conséquent, s_1 et s_2 permettent d'estimer l'écart-type de la population σ. Pour obtenir une meilleure estimation de σ que celle qui est donnée seulement par s_1 ou s_2, on utilise l'écart-type groupé (voir paragraphe 6B-4). D'après l'équation 6-6, l'écart-type de la moyenne de l'analyste 1 vaut $s_{m1} = \dfrac{s_1}{\sqrt{N_1}}$. La variance de la moyenne de l'analyste 1 vaut

$$s_{m1}^2 = \frac{s_1^2}{N_1}$$

De même, la variance de la moyenne de l'analyste 2 vaut

$$s_{m2}^2 = \frac{s_2^2}{N_2}$$

Dans le test t, on s'intéresse à la différence entre les moyennes, c'est-à-dire $\overline{x}_1 - \overline{x}_2$. La variance de la différence entre les moyennes est donnée par

$$s_d^2 = s_{m1}^2 + s_{m2}^2$$

L'écart-type de la différence entre les moyennes s'obtient en prenant la racine carrée de cette équation après avoir remplacé s_{m1}^2 et s_{m2}^2 par leurs valeurs.

$$\frac{s_d}{\sqrt{N}} = \sqrt{\frac{s_1^2}{N_1} + \frac{s_2^2}{N_2}}$$

Si l'on admet ensuite que l'écart-type groupé $s_{\text{groupé}}$ est une meilleure estimation de σ que s_1 ou s_2, on peut écrire

$$\frac{s_d}{\sqrt{N}} = \sqrt{\frac{s^2_{\text{groupé}}}{N_1} + \frac{s^2_{\text{groupé}}}{N_2}} = s_{\text{groupé}}\sqrt{\frac{N_1 + N_2}{N_1 N_2}}$$

Le test statistique t s'applique donc par l'équation

$$t = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{s_{\text{groupé}}\sqrt{\dfrac{N_1 + N_2}{N_1 N_2}}} \qquad (7\text{-}7)$$

Le test statistique est ensuite comparé à la valeur critique de t obtenue dans le tableau pour le degré de confiance désiré. Le nombre de degrés de liberté employé pour trouver la valeur critique de t dans le tableau 7-3 vaut $N_1 + N_2 - 2$. Si la valeur absolue du test statistique est plus petite que la valeur critique, on accepte l'hypothèse nulle et aucune différence significative entre les deux moyennes n'est mise en évidence. Une valeur de test t plus grande que la valeur critique indique une différence significative entre les moyennes. L'exemple 7-6 illustre l'utilisation du test t pour déterminer si deux tonneaux de vin ont les mêmes origines.

EXEMPLE 7-6

Au cours d'une enquête médico-légale, on a dosé la teneur en alcool d'un vin rouge provenant d'un verre et d'une bouteille ouverte pour déterminer si le vin du verre provenait de la bouteille. Sur base de six analyses, on a évalué la teneur moyenne du vin du verre à 12,61% en éthanol. Quatre analyses du vin de la bouteille ont donné une moyenne de 12,53% en alcool. Les dix analyses ont donné un écart-type groupé $s_{\text{groupé}}$ de 0,070%. Ces données indiquent-elles une différence entre les vins ?

Solution

L'hypothèse nulle est $H_0 : \mu_1 = \mu_2$ et l'hypothèse alternative est $H_a : \mu_1 \neq \mu_2$. On emploie l'équation 7-7 pour calculer le test statistique t.

$$t = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{s_{\text{groupé}}\sqrt{\dfrac{N_1 + N_2}{N_1 \times N_2}}} = \frac{12{,}61 - 12{,}53}{0{,}07\sqrt{\dfrac{6+4}{6\times 4}}} = 1{,}771$$

La valeur critique de t est de 2,31 au degré de confiance à 95% pour $10 - 2 = 8$ degrés de liberté. Puisque $1{,}771 < 2{,}31$, on accepte l'hypothèse nulle au degré de confiance à 95% et on en conclut qu'il n'y a pas de différence dans la teneur en alcool des vins. La probabilité d'obtenir une valeur de t égale à 1,771 peut être calculée en utilisant la fonction Excel LOI.STUDENT() et s'écrit LOI.STUDENT(1,771;8) = 0,11. Il y a donc plus de 10% de chances qu'un tel écart soit dû à une erreur aléatoire.

Dans l'exemple 7-6, aucune différence significative entre les deux vins n'a été détectée au degré de probabilité à 95%. Cette constatation équivaut à dire que μ_1 est égal à μ_2 avec un certain degré de confiance. Cependant, ces tests ne prouvent pas que le vin du verre provienne de la bouteille. En fait, il est même concevable qu'un

des vins soit un merlot et l'autre un cabernet sauvignon. Pour déterminer avec une probabilité raisonnable si les deux vins sont identiques, il faudrait tester de manière approfondie d'autres caractéristiques telles que goût, couleur, odeur et indice de réfraction, de même que la teneur en acide tartrique, en sucre et en éléments traces. Si aucune différence significative n'est révélée dans aucun de ces tests, il est possible d'admettre que le vin du verre provienne de la bouteille ouverte. Par contre, *une seule* différence significative dans n'importe quel test montre à l'évidence que les deux vins sont différents. En fait, la constatation d'une différence significative par un seul test est beaucoup plus révélatrice que la constatation d'une absence de différence d'un seul critère.

S'il y a de bonnes raisons de croire que les écarts-types de deux séries de données diffèrent, il faut employer le **test *t* à deux échantillons**.[1] Toutefois, le niveau de signification de ce test *t* n'est qu'approximatif, et le nombre de degrés de liberté est plus difficile à calculer.

Résumé de la feuille de calcul Dans le premier exercice du chapitre 3 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*, 2e éd., on utilise Excel pour effectuer le test *t* pour comparer deux moyennes en supposant égales les variances des deux séries de données. On calcule d'abord manuellement la valeur de *t* et on la compare à la valeur critique obtenue à partir de la fonction Excel LOI.STUDENT.INVERSE(). On obtient la probabilité à partir de la fonction Excel LOI.STUDENT(). Ensuite, on utilise la fonction intégrée Excel TEST.STUDENT pour le même test. Enfin, on emploie l'utilitaire d'analyse d'Excel pour automatiser le test *t* à variance égale.

Les données couplées

Les scientifiques et les ingénieurs utilisent souvent des paires de mesures effectuées sur le même échantillon afin de minimiser les sources de variabilité non souhaitées. Par exemple, on doit comparer deux méthodes de dosage du glucose dans le sérum sanguin. La méthode A est appliquée à des échantillons de cinq patients choisis au hasard, et la méthode B à des échantillons de cinq autres patients. Néanmoins, il y a une variabilité due aux différents taux de glucose de chaque patient. Une meilleure façon de comparer les méthodes consiste à utiliser les deux méthodes pour les mêmes échantillons et à se focaliser sur les différences.

Le test *t* couplé utilise le même type de procédure que le test *t* normal, sauf que l'on analyse des paires de données, et on calcule les différences d_i. L'écart-type est alors l'écart-type de la différence moyenne. L'hypothèse nulle est $H_0 : \mu_d = \Delta_0$, où Δ_0 est une valeur spécifique de la différence à tester, souvent zéro. La valeur du test statistique est

$$t = \frac{\bar{d} - \Delta_0}{s_d / \sqrt{N}}$$

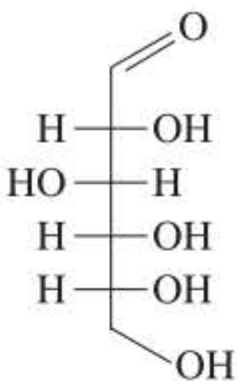
où $\bar{d}$ est la différence moyenne égale à $\Sigma\, d_i / N$. L'hypothèse alternative peut être $\mu_d \neq \Delta_0$, $\mu_d > \Delta_0$ ou $\mu_d < \Delta_0$. Une illustration en est donnée dans l'exemple 7-7.

[1] J. L. Devore, *Probability and Statistics for Engineers and the Sciences*, 8th ed. Boston: Brooks/Cole., 2012, pp. 357-361.

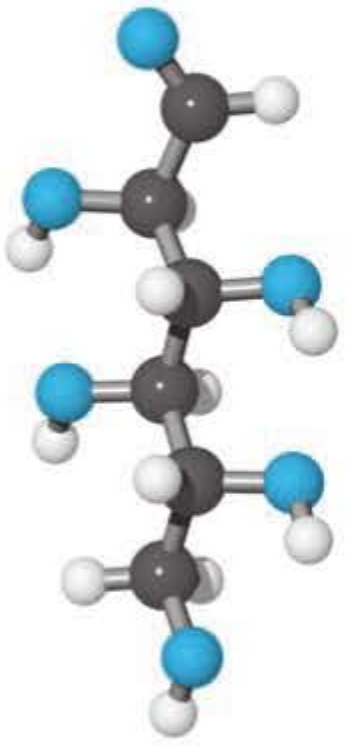
EXEMPLE 7-7

Une nouvelle méthode automatisée de dosage du glucose dans le sérum (méthode A) doit être comparée à la méthode classique (méthode B). Les deux méthodes sont appliquées au sérum des six mêmes patients pour éliminer la variabilité de patient à patient. Les résultats suivants indiquent-ils une différence entre les deux méthodes à un degré de confiance à 95% ?

	Patient 1	Patient 2	Patient 3	Patient 4	Patient 5	Patient 6
Glucose méthode A /mg/L	1044	720	845	800	957	650
Glucose méthode B /mg/L	1028	711	820	795	935	639
Différence /mg/L	16	9	25	5	22	11



Formule structurelle du glucose, $C_6H_{12}O_6$.



Modèle moléculaire du glucose.

Solution

Testons maintenant les hypothèses appropriées. Si μ_d est la différence moyenne réelle entre les méthodes, on veut tester l'hypothèse nulle $H_0 : \mu_d = 0$ et l'hypothèse alternative $H_a : \mu_d \neq 0$. Le test statistique est

$$t = \frac{\bar{d} - 0}{s_d / \sqrt{N}}$$

D'après le tableau, $N = 6$, $\Sigma d_i = 16 + 9 + 25 + 5 + 22 + 11 = 88$, $\Sigma d_i^2 = 1592$ et $\bar{d} = 88/6 = 14{,}67$. L'écart-type de la différence s_d est donné par l'équation 6-5.

$$s_d = \sqrt{\frac{1592 - \frac{(88)^2}{6}}{6-1}} = 7{,}76$$

et le t statistique vaut

$$t = \frac{14{,}67}{7{,}76/\sqrt{6}} = 4{,}628$$

D'après le tableau 7-3, la valeur critique de t est de 2,57 pour un degré de confiance à 95% et 5 degrés de liberté. Puisque $t > t_{crit}$, on rejette l'hypothèse nulle et on en conclut que les deux méthodes donnent des résultats différents.

Notez que, si l'on effectue seulement la moyenne des résultats de la méthode A $(\bar{x}_A = 836{,}0 \text{ mg/L})$ et de la méthode B $(\bar{x}_B = 821{,}3 \text{ mg/L})$, la grande variation du taux de glucose d'un patient à l'autre donne de grandes valeurs pour s_A (146,5) et s_B (142,7). Une comparaison des moyennes donne une valeur de test t de 0,176 et permettrait de valider l'hypothèse nulle. Par conséquent, la grande variabilité de patient à patient masque les différences liées à la méthode. Le couplage permet de se focaliser sur les différences.

Résumé de la feuille de calcul Dans le chapitre 3 de *Applications of Microsoft ® Excel in Analytical Chemistry*, 2e éd., on utilise l'utilitaire d'analyse d'Excel pour effectuer le test t couplé sur les données de l'exemple 7-7. On compare les résultats obtenus avec ceux que l'on a obtenus sans couplage.

7B-3 Erreurs dans les tests d'hypothèses

On choisit une zone de rejet pour l'hypothèse nulle de manière à pouvoir comprendre facilement les erreurs concernées. Ainsi, au niveau de confiance à 95%, il y a 5% de chances qu'on rejette l'hypothèse nulle même si elle est vraie. Ceci pourrait arriver si l'on obtenait un résultat inhabituel qui place le test statistique z ou t dans la zone de rejet. On appelle **erreur de type I** l'erreur qui résulte du rejet de H_0 alors qu'elle est vraie. Le niveau de signification α donne la fréquence de rejet de H_0 lorsqu'elle est vraie.

Une **erreur de type I** se produit lorsqu'on rejette H_0 alors qu'elle est vraie. Dans certaines sciences, une erreur de type I est appelée un **faux négatif**. Une **erreur de type II** se produit lorsqu'on accepte H_0 alors qu'elle est fausse. On l'appelle parfois un **faux positif**.

L'autre type d'erreur consiste à accepter H_0 alors qu'elle est fausse. On l'on appelle **erreur de type II** et on symbolise sa probabilité par β. Aucune procédure de test ne peut garantir que l'on ne commet pas l'une ou l'autre erreur. Les probabilités d'erreur résultent de l'utilisation d'un échantillon de données pour effectuer des déductions sur la population. À première vue, on pense que diminuer α (0,01 au lieu de 0,05) peut minimiser le taux d'erreur de type I. Cependant, réduire le taux d'erreur de type I augmente le taux d'erreur de type II, puisqu'ils sont liés par une relation inverse.

Lorsqu'on réfléchit aux erreurs dans les tests d'hypothèses, il importe de déterminer les conséquences d'une erreur de type I ou de type II. Si une erreur de type I semble avoir plus de conséquences graves qu'une erreur de type II, il est raisonnable de choisir une petite valeur de α. Par contre, dans certains cas, une erreur de type II peut être très grave, et on a recours à une valeur plus élevée de α pour garder l'erreur de type II sous contrôle. En règle générale, on utilise la valeur de a la plus élevée tolérable. Ceci garantit l'erreur de type II la plus faible, tout en maintenant l'erreur de type I dans des limites acceptables. Dans de nombreux cas en chimie analytique, une valeur de α de 0.05 (niveau de confiance à 95%) assure un compromis acceptable.

On compare souvent les conséquences d'erreurs commises dans les tests statistiques aux erreurs dans les procédures judiciaires. En effet, on considère qu'il est plus grave de condamner un innocent que de libérer un coupable. Si l'on diminue la possibilité de condamner un innocent, on augmente le risque de libérer un coupable.

7B-4 Comparaison des variances

Il faut parfois comparer les variances (ou les écarts-types) de deux ensembles de données. Ainsi, pour le test t normal, les écarts-types des données que l'on compare doivent être égaux. Pour tester cette hypothèse, on peut utiliser un simple test statistique, appelé le test F, à condition que les populations suivent une distribution normale (gaussienne). Le test F est aussi utilisé pour comparer plus de deux moyennes (voir paragraphe 7C) et dans l'analyse de régression linéaire (voir paragraphe 8D-2).

Le test F repose sur l'hypothèse nulle que les deux variances de population considérées sont égales, $H_0 : \sigma_1^2 = \sigma_2^2$. Le test statistique F, qui est défini comme le rapport des deux variances d'échantillon ($F = s_1^2 / s_2^2$), est calculé et comparé avec la valeur critique de F pour un certain niveau de signification. L'hypothèse nulle est rejetée si le test statistique diffère trop de 1.

Le **tableau 7-4** donne des valeurs critiques de F au niveau de signification de 0,05, c'est-à-dire au degré de confiance à 95%. Notez que l'on donne deux degrés de liberté, l'un associé au numérateur et l'autre au dénominateur. Dans la plupart des traités de mathématique, on trouve des tables plus complètes des valeurs de F à divers niveaux de signification.

On peut utiliser le test F aussi bien en mode unilatéral que bilatéral. Pour un test unilatéral, on vérifie l'hypothèse alternative qu'une variance est plus grande que l'autre. Dès lors, la variance de la méthode supposée la plus précise est placée au dénominateur et celle de la moins précise au numérateur. L'hypothèse alternative est $H_a : \sigma_1^2 > \sigma_2^2$. Pour un test bilatéral, on vérifie si les variances sont différentes, $H_a : \sigma_1^2 \neq \sigma_2^2$. Dans ce cas, la plus grande variance apparaît toujours au numérateur. Cette position arbitraire de la plus grande variance nuit à la qualité du test ; en effet, le degré d'incertitude des valeurs de F du tableau 7-4 est doublé et passe ainsi de 5% à 10%. L'exemple 7-8 illustre l'utilisation du test F pour comparer la précision de mesure.

TABLEAU 7-4

Valeurs critiques de *F* au niveau de signification de 5% (degré de confiance à 95%)

Degrés de liberté (Dénominateur)	Degrés de liberté (Numérateur)								
	2	**3**	**4**	**5**	**6**	**10**	**12**	**20**	**∞**
2	19,00	19,16	19,25	19,30	19,33	19,40	19,41	19,45	19,50
3	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,79	8,74	8,66	8,53
4	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	5,96	5,91	5,80	5,63
5	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,74	4,68	4,56	4,36
6	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,06	4,00	3,87	3,67
10	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	2,98	2,91	2,77	2,54
12	3,89	3,49	3,26	3,11	3,00	2,75	2,69	2,54	2,30
20	3,49	3,10	2,87	2,71	2,60	2,35	2,28	2,12	1,84
∞	3,00	2,60	2,37	2,21	2,10	1,83	1,75	1,57	1,00

EXEMPLE 7-8

Plusieurs centaines de mesures ont montré que l'écart-type d'une méthode classique de dosage du monoxyde de carbone dans des mélanges gazeux est de 0,21 ppm de CO. Une modification de la méthode donne une valeur de s égale à 0,15 ppm de CO pour une série de données groupées avec 12 degrés de liberté. Une seconde modification, basée elle aussi sur 12 degrés de liberté, présente un écart-type de 0,12 ppm de CO. Ces deux modifications sont-elles significativement plus précises que la méthode originale ?

Solution

On teste l'hypothèse nulle $H_0 : \sigma_{réf}^2 \neq \sigma_1^2$, où $\sigma_{réf}^2$ est la variance de la méthode de référence et σ_1^2, la variance de la méthode modifiée. L'hypothèse alternative est unilatérale, $\sigma_1^2 < \sigma_{réf}^2$. Puisqu'il s'agit d'une amélioration, les variances des modifications sont placées au dénominateur. Pour la première modification,

$$F_1 = \frac{s_{réf}^2}{s_1^2} = \frac{(0,21)^2}{(0,15)^2} = 1,96$$

et pour la deuxième,

$$F_2 = \frac{(0,21)^2}{(0,12)^2} = 3,06$$

Pour la méthode de dosage classique, $s_{réf}$ est une bonne estimation de σ et le nombre de degrés de liberté du numérateur peut être considéré comme infini. D'après le tableau 7-4, la valeur critique de F au degré de confiance à 95%, $F_{crit} = 2,30$.

Puisque F_1 est inférieur à 2,30, on ne peut pas rejeter l'hypothèse nulle pour la première modification et on en conclut qu'il n'y a pas d'amélioration de la précision. Toutefois, pour la seconde modification, $F_2 > 2,30$. Dans ce cas, on rejette l'hypothèse nulle et on en conclut que la deuxième modification témoigne d'une précision accrue au degré de confiance à 95%.

Il est intéressant de noter que si l'on compare la précision de la deuxième modification à celle de la première, le test F indique que leur différence n'est pas significative. En effet,

$$F = \frac{s_1^2}{s_2^2} = \frac{(0,15)^2}{(0,12)^2} = 1,56$$

Dans ce cas, $F_{crit} = 2,69$. Puisque $F < 2,69$, on doit accepter H_0 et conclure que les deux méthodes donnent des précisions équivalentes.

Résumé de la feuille de calcul Dans le chapitre 3 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*, 2e éd., on utilise deux fonctions Excel pour effectuer le test *F*. On utilise d'abord la fonction TEST.F(), qui donne la probabilité que les variances de deux séries de données ne soient pas significativement différentes. On utilise ensuite l'utilitaire d'analyse pour la même comparaison des variances.

7C ANALYSE DE LA VARIANCE

Dans le paragraphe 7B, on a introduit des méthodes pour comparer deux moyennes d'échantillon ou une moyenne d'échantillon à une valeur connue. Dans ce paragraphe, on étend ces principes à la comparaison entre plus de deux moyennes de population. Les méthodes utilisées pour les comparaisons multiples font partie de la catégorie générale d'analyse de variance, souvent connue sous l'acronyme **ANOVA**. Pour déterminer s'il existe ou non une différence entre les moyennes de population, ces méthodes utilisent un seul test plutôt que des comparaisons par paires, comme avec le test *t*. Si ANOVA indique une différence possible, on peut utiliser des procédures de **comparaison multiple** pour établir quelle moyenne de population spécifique diffère des autres. Des **méthodes de plans d'expériences** utilisent ANOVA pour planifier et effectuer des expériences.

7C-1 Les concepts de ANOVA

Dans les traitements ANOVA, on détecte des différences entre plusieurs moyennes de population en comparant les *variances*. Pour comparer I moyennes de population, $\mu_1, \mu_2, \mu_3 \ldots \mu_I$, l'hypothèse nulle H_0 est de la forme

$$H_0 : \mu_1 = \mu_2 = \mu_3 = \ldots = \mu_I$$

et l'hypothèse alternative H_a est

$$H_a : \text{au moins deux des } \mu_I \text{ sont différentes.}$$

Voici quelques applications typiques d'ANOVA :

1. Y a-t-il une différence entre les résultats de cinq analystes dosant le calcium par une méthode volumétrique ?
2. Quatre solvants de compositions différentes auront-ils des influences différentes sur le rendement d'une synthèse chimique ?
3. Les résultats des dosages du manganèse par trois méthodes analytiques différentes sont-ils différents ?
4. Y a-t-il des différences dans la fluorescence d'un ion complexe pour six valeurs différentes du pH ?

Dans chacune de ces situations, les populations ont différentes valeurs d'une caractéristique commune appelée un **facteur** ou parfois un **traitement**. Lors du dosage du calcium par une méthode volumétrique, le facteur étudié est l'analyste. Les différentes valeurs du facteur sont appelées des **niveaux.** Pour l'exemple du calcium, il y a cinq niveaux correspondant à l'analyste 1, l'analyste 2, l'analyste 3, l'analyste 4 et l'analyste 5. On compare les diverses populations en mesurant une **réponse** pour chaque échantillonnage. Dans le cas du dosage du calcium, la réponse est la quantité de Ca (en millimoles) obtenue par chaque analyste. Pour les quatre exemples donnés ci-dessus, les facteurs, les niveaux et les réponses sont :

Facteur	Niveau	Réponse
Analyste	Analyste 1, analyste 2, analyste 3, analyste 4, analyste 5	Quantité de Ca/mmol
Solvant	Composition 1, composition 2, composition 3, composition 4	Rendement de la synthèse/%
Méthodes analytiques	Méthode 1, méthode 2, méthode 3	Concentration en Mn/ppm
pH	pH 1, pH 2, pH 3, pH 4, pH 5, pH 6	Intensité de fluorescence

On peut considérer que le facteur est la variable indépendante, alors que la réponse est la variable dépendante. La figure 7-4 illustre comment visualiser des données ANOVA pour les cinq analystes qui répètent trois fois le dosage du Ca.

Le type d'ANOVA montré sur la **figure 7-4** est connu sous le nom d'ANOVA à un seul facteur. Souvent, plusieurs facteurs peuvent être impliqués, comme dans une expérience visant à déterminer si le pH et la température influencent la vitesse d'une réaction chimique. Dans ce cas, le type d'ANOVA est connu sous le nom d'ANOVA à deux facteurs. On trouvera des procédures pour traiter des facteurs multiples dans des ouvrages de statistique.[2] Nous ne considérons que l'ANOVA à un facteur.

Considérons que les résultats triplés pour chaque analyste de la figure 7-4 sont des échantillons aléatoires. Dans ANOVA, les niveaux des facteurs sont souvent appelés des groupes. Le principe fondamental d'ANOVA consiste à comparer la variation entre groupes avec la variation à l'intérieur des groupes. Dans ce cas particulier, les groupes (niveaux de facteurs) sont les divers analystes, et ceci est une comparaison de la variation inter-analystes avec la variation intra-analyste. La **figure 7-5** illustre cette

Le principe de base de ANOVA (pour *ANalysis Of VAriance*) consiste à comparer les différences entre les divers niveaux des facteurs (groupes) à celles à l'intérieur des niveaux des facteurs.

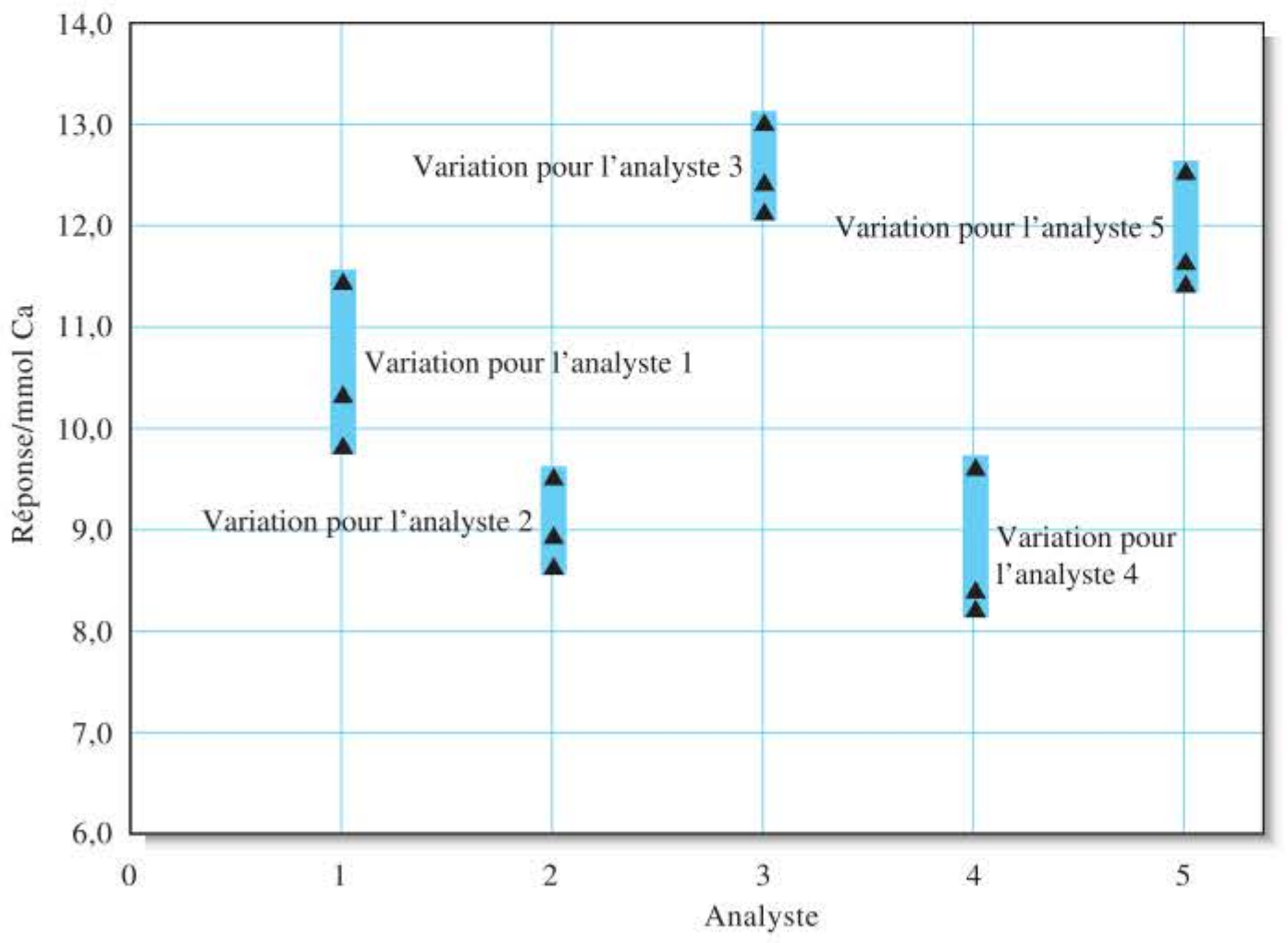


Figure 7-4 Représentation des résultats de l'étude ANOVA du dosage du calcium par cinq analystes. Chaque analyste répète trois fois le dosage. La variable Analyste est considérée comme un facteur, alors que analyste 1, analyste 2, analyste 3, analyste 4 et analyste 5 sont les niveaux du facteur.

[2] Voir, par exemple, J. L. Devore, *Probability and Statistics for Engineering and the Sciences*, 8th ed. Boston: Brooks/Cole, 2012, ch. 11.

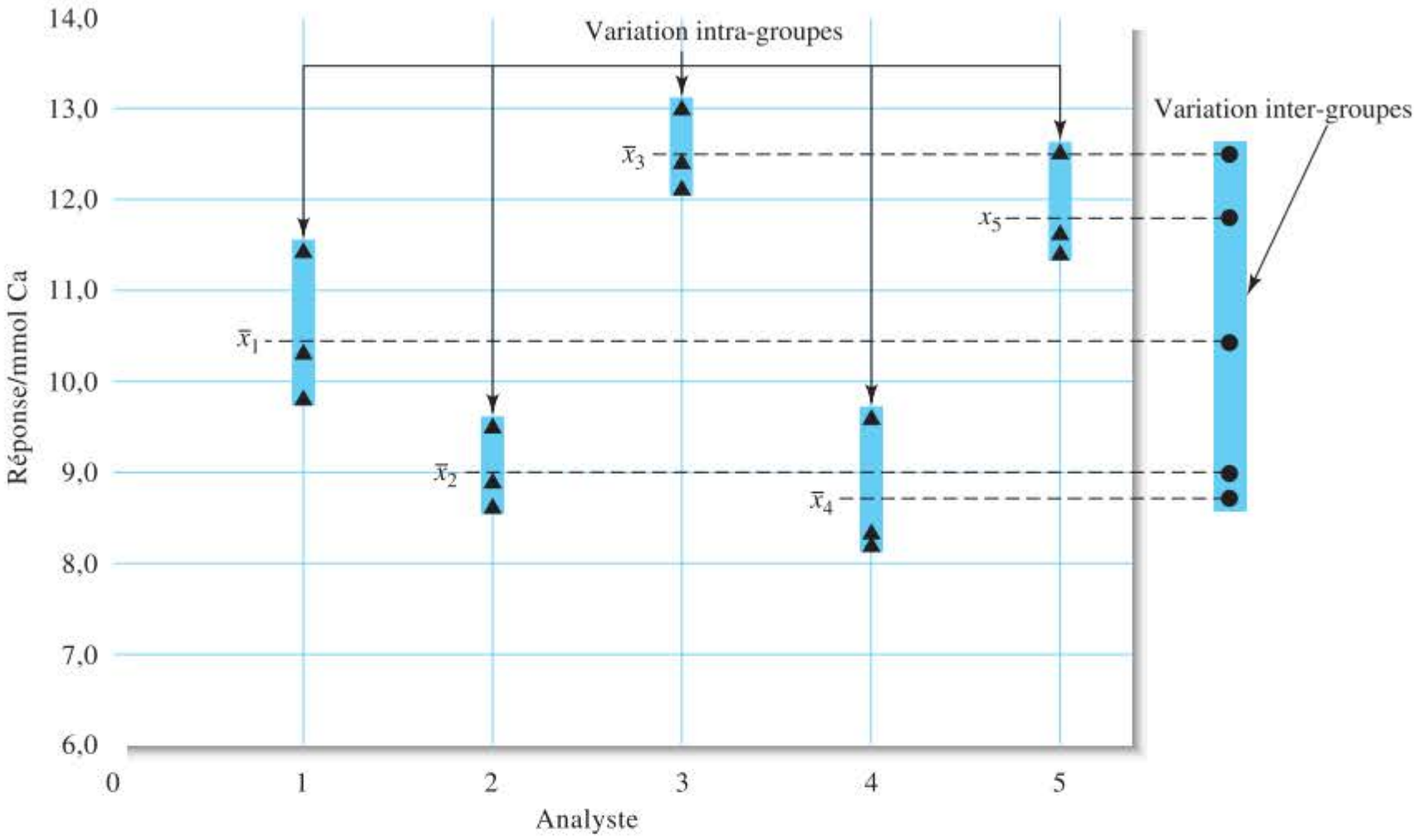


Figure 7-5 Représentation du principe de l'analyse ANOVA. Les résultats de chaque analyste sont considérés comme un groupe. Les triangles (▲) représentent les résultats individuels et les cercles (●) représentent les moyennes. La variation entre les moyennes des groupes est comparée à celle au sein des groupes.

comparaison. Lorsque H_0 est vraie, la variation entre les moyennes des groupes est proche de la variation au sein des groupes. Lorsque H_0 est fausse, la variation entre les moyennes des groupes est plus grande que la variation au sein des groupes.

Le test statistique de base utilisé pour ANOVA est le test F décrit dans le paragraphe 7B-4. Une valeur de F plus élevée que la valeur critique tirée des tables peut conduire à rejeter H_0 en faveur de l'hypothèse alternative.

7C-2 Le test ANOVA à un facteur

Pour tester l'hypothèse nulle $H_0 : \mu_1 = \mu_2 = \mu_3 = \ldots = \mu_I$, on a besoin de plusieurs grandeurs : les moyennes d'échantillon des I populations $\bar{x}_1$, $\bar{x}_2$, $\bar{x}_3$ … $\bar{x}_I$ et les variances s_1^2, s_2^2, s_3^2 … s_I^2 qui sont des estimations des valeurs des populations correspondantes. De plus, on peut calculer la moyenne globale (aussi appelée grande moyenne) $\bar{\bar{x}}$, qui est la moyenne de toutes les données, en faisant la moyenne pondérée des moyennes de groupe individuelles, comme le montre l'équation 7-8 :

$$\bar{\bar{x}} = \left(\frac{N_1}{N}\right)\bar{x}_1 + \left(\frac{N_2}{N}\right)\bar{x}_2 + \left(\frac{N_3}{N}\right)\bar{x}_3 + \ldots + \left(\frac{N_I}{N}\right)\bar{x}_I \qquad (7\text{-}8)$$

où N_1 est le nombre de mesures dans le groupe 1, N_2 le nombre dans le groupe 2, etc. On peut aussi trouver la moyenne globale en sommant toutes les valeurs des données et en divisant par le nombre total de mesures N.

Pour calculer le rapport des variances nécessaire pour le test F, il faut obtenir plusieurs autres grandeurs appelées sommes des carrés :

1. La somme des carrés due au facteur (SCF)*

$$\text{SCF} = N_1\left(\bar{x}_1 - \bar{\bar{x}}\right)^2 + N_2\left(\bar{x}_2 - \bar{\bar{x}}\right)^2 + N_3\left(\bar{x}_3 - \bar{\bar{x}}\right)^2 + \ldots + N_I\left(\bar{x}_I - \bar{\bar{x}}\right)^2 \qquad (7\text{-}9)$$

*N.d.tr. : en anglais : *sum of the squares due to the factor (SSF)*.

2. La somme des carrés due à l'erreur (SCE)*

$$\text{SCE} = \sum_{j=1}^{N_1}\left(x_{1j} - \bar{x}_1\right)^2 + \sum_{j=1}^{N_2}\left(x_{2j} - \bar{x}_2\right)^2 + \sum_{j=1}^{N_3}\left(x_{3j} - \bar{x}_3\right)^2 + \ldots + \sum_{j=1}^{N_I}\left(x_{ij} - \bar{x}_I\right)^2 \qquad (7\text{-}10)$$

On utilise ces deux sommes de carrés pour obtenir la variation entre groupes et la variation au sein des groupes. La somme des carrés due à l'erreur est liée aux variances de groupe individuelles par

$$\text{SCE} = (N_1 - 1)s_1^2 + (N_2 - 1)s_2^2 + (N_3 - 1)s_3^2 + \ldots + (N_I - 1)s_I^2 \qquad (7\text{-}11)$$

3. La somme totale des carrés SCT est la somme de SCF et SCE :

$$\text{SCT} = \text{SCF} + \text{SCE} \qquad (7\text{-}12)$$

On peut aussi obtenir la somme totale des carrés à partir de $(N - 1)s^2$, où s^2 est la variance de l'échantillon pour toutes les données.

Pour appliquer les méthodes ANOVA, il faut faire quelques hypothèses concernant les populations étudiées. Premièrement, les méthodes ANOVA usuelles se basent sur une hypothèse de variances égales, ce qui signifie que les variances des I populations sont supposées identiques. On teste parfois cette hypothèse (test de Hartley) en comparant les variances minimale et maximale de la série à l'aide d'un test F (voir paragraphe 7B-4). Toutefois, le test de Hartley est très sensible aux écarts à la distribution normale. Pour admettre l'hypothèse des variances égales, on prend comme règle empirique que le plus grand s ne devrait pas valoir plus du double du plus petit s.[3] On peut aussi transformer les données en introduisant une nouvelle variable telle que $\sqrt{x}$ ou $\log x$ pour obtenir des populations avec des variances plus proches. Deuxièmement, on suppose que chacune des I populations suit une distribution gaussienne. Pour les cas où cette hypothèse n'est pas vérifiée, on peut appliquer des procédures ANOVA indépendantes de la distribution.

4. Il faut calculer le nombre de degrés de liberté pour chacune des sommes des carrés. La somme totale des carrés SCT possède $(N - 1)$ degrés de liberté. Comme SCT est la somme de SCF et SCE, le nombre total de degrés de liberté $(N - 1)$ peut être décomposé en degrés de liberté associés à SCF et à SCE. Puisque l'on compare I groupes, SCF possède $(I - 1)$ degrés de liberté, ce qui en laisse $(N - I)$ pour SCE, soit :

$$\text{SCT} = \text{SCF} + \text{SCE}$$
$$(N - 1) = (I - 1) + (N - I)$$

5. En divisant la somme des carrés par le nombre de degrés de liberté correspondant, on peut obtenir des grandeurs qui sont des estimations des écarts inter-groupes et intra-groupes. Ces grandeurs, appelées **moyennes quadratiques**, sont définies comme suit :

$$\text{Moyenne quadratique due aux niveaux du facteur (MQF)}^* = \frac{\text{SCF}}{I - 1} \qquad (7\text{-}13)$$

$$\text{Erreur quadratique moyenne (MQE)}^* = \frac{\text{SCE}}{N - I} \qquad (7\text{-}14)$$

---

*N.d.tr. : en anglais : *sum of the squares due to error (SSE)*.

[3] J. L. Devore, *Probability and Statistics for Engineering and the Sciences*, 8th ed. Boston: Brooks/Cole, 2012, p. 395.

*N.d.tr. : en anglais : *mean square due to factor levels (MSF)*.

*N.d.tr. : en anglais : *mean square error (MSE)*.

La grandeur MQE est une estimation de la variance due à l'erreur (σ_E^2), alors que MQF est une estimation de la variance due à l'erreur augmentée de la variance inter-groupes ($\sigma_E^2 + \sigma_F^2$). Si le facteur a peu d'effet, la variance inter-groupes est plus petite que la variance d'erreur. Les deux moyennes quadratiques doivent donc être presque identiques. Si l'effet des facteurs est significatif, MQF est plus grand que MQE. La statistique de test est la valeur F, calculée comme suit :

$$F = \frac{\text{MQF}}{\text{MQE}} \tag{7-15}$$

Pour terminer le test d'hypothèse, on compare la valeur de F calculée par l'équation 7-15 avec la valeur critique tirée du tableau pour un niveau de signification α. On rejette H_0 si F est supérieur à la valeur critique. Il est pratique de résumer les résultats dans un **tableau ANOVA**, comme suit :

Source de variation	Somme des carrés (SC)	Degrés de liberté (dl)	Moyenne quadratique (MQ)	Estimation d'erreur quadratique moyenne	F
Inter-groupes (effet des facteurs)	SCF	$I-1$	$(\text{MQF}) = \frac{\text{SCF}}{I-1}$	$\sigma_E^2 + \sigma_F^2$	$\frac{\text{MQF}}{\text{MQE}}$
Intra-groupes (erreur)	SCE	$N-I$	$(\text{MQE}) = \frac{\text{SCE}}{N-I}$	σ_E^2	
Total	SCT	$N-1$			

L'exemple 7-9 montre une application d'ANOVA au dosage du calcium par cinq analystes. Ces données ont été utilisées pour élaborer les figures 7-4 et 7-5.

EXEMPLE 7-9

Cinq analystes ont dosé du calcium par une méthode volumétrique et ont obtenu les résultats (en mmol de Ca) montrés dans le tableau suivant. Les moyennes diffèrent-elles de manière significative au niveau de confiance à 95% ?

Essai n°	Analyste 1	Analyste 2	Analyste 3	Analyste 4	Analyste 5
1	10,3	9,5	12,1	9,6	11,6
2	9,8	8,6	13,0	8,3	12,5
3	11,4	8,9	12,4	8,2	11,4

Solution

Premièrement, on peut obtenir les moyennes et les écarts-types pour chaque analyste. La moyenne pour l'analyste 1 est $\bar{x}_1 = (10{,}3 + 9{,}8 + 11{,}4)/3 = 10{,}5$ mmol Ca. On obtient les autres moyennes de la même manière : $\bar{x}_2 = 9{,}0$ mmol Ca, $\bar{x}_3 = 12{,}5$ mmol Ca, $\bar{x}_4 = 8{,}7$ mmol Ca, $\bar{x}_5 = 11{,}833$ mmol Ca. On obtient les écarts-type comme dans le paragraphe 6B-3. Ces résultats sont résumés comme suit :

	Analyste 1	Analyste 2	Analyste 3	Analyste 4	Analyste 5
Moyenne	10,5	9,0	12,5	8,7	11,833
Écart-type	0,818535	0,458258	0,458258	0,781025	0,585947

La moyenne globale s'obtient à l'aide de l'équation 7-8, où $N_1 = N_2 = N_3 = N_4 = N_5 = 3$ et $N = 15$:

$$\bar{\bar{x}} = \frac{3}{15}\left(\bar{x}_1 + \bar{x}_2 + \bar{x}_3 + \bar{x}_4 + \bar{x}_5\right) = 10{,}507 \text{ mmol Ca}$$

La somme des carrés inter-groupes se calcule par l'équation 7-9 :

$$\begin{aligned}\text{SCF} &= 3(10{,}5-10{,}507)^2 + 3(9{,}0-10{,}507)^2 + 3(12{,}5-10{,}507)^2 \\ &\quad + 3(8{,}7-10{,}507)^2 + 3(11{,}833-10{,}507)^2 \\ &= 33{,}80267\end{aligned}$$

Notez que SCF est associé à (5 – 1) = 4 degrés de liberté.
La somme des carrés de l'erreur se calcule le plus facilement à partir des écarts-type et de l'équation 7-11 :

$$\begin{aligned}\text{SCE} &= 2(0{,}818535)^2 + 2(0{,}458258)^2 \\ &\quad + 2(0{,}458258)^2 + 2(0{,}781025)^2 + 2(0{,}585947)^2 \\ &= 4{,}086667\end{aligned}$$

La somme des carrés due à l'erreur a (15 – 5) = 10 degrés de liberté.

On peut à présent calculer les moyennes quadratiques, MQF et MQE, à partir des équations 7-13 et 7-14.

$$\text{MQF} = \frac{33{,}80267}{4} = 8{,}450667$$

$$\text{MQE} = \frac{4{,}086667}{10} = 0{,}408667$$

La valeur F obtenue à partir de l'équation 7-15 est

$$F = \frac{8{,}450667}{0{,}408667} = 20{,}68$$

D'après le tableau 7-4, la valeur critique de F au degré de confiance à 95% pour 4 et 10 degrés de liberté vaut 3,48. Puisque F est supérieur à 3,48, on rejette H_0 au degré de confiance à 95% et on en conclut qu'il y a une différence significative entre les analystes. Le tableau ANOVA est

Source de variation	Somme des carrés (SC)	Degrés de liberté (dl)	Moyenne quadratique (MQ)	F
Inter-groupes	33,80267	4	8,450667	20,68
Intra-groupes	4,086667	10	0,408667	
Total	37,88933	14		

Résumé de la feuille de calcul Dans le chapitre 3 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*, 2e éd., on décrit l'utilisation d'Excel pour effectuer la procédure ANOVA. Il y a plusieurs façons de faire une analyse ANOVA avec Excel. On peut entrer manuellement les équations de ce paragraphe dans une feuille de calcul et utiliser Excel pour effectuer les calculs. Sinon, on peut utiliser l'utilitaire d'analyse pour effectuer automatiquement la totalité de la procédure ANOVA. Les résultats des cinq analystes de l'exemple 7-9 sont analysés par ces deux méthodes.

7C-3 Comment déterminer quels résultats diffèrent

Si ANOVA indique des différences significatives, on s'intéresse souvent à leur cause. Une moyenne diffère-t-elle d'autres ? Toutes les moyennes sont-elles différentes ? Les moyennes appartiennent-elles à deux groupes distincts ? Il existe plusieurs méthodes pour déterminer quelles moyennes sont significativement différentes. Une des plus simples est celle de la **différence minimale significative** (DMS).* Dans cette méthode, on calcule une différence que l'on juge être la plus petite différence qui soit significative. La différence entre chaque couple de moyennes est alors comparée à la plus petite différence significative afin de déterminer quelles moyennes sont différentes.

Pour un nombre égal de N_g prises dans chaque groupe, la différence significative minimale DMS se calcule comme suit :

$$\text{DMS} = t\sqrt{\frac{2 \times \text{MQE}}{N_g}} \tag{7-16}$$

où MQE est la moyenne quadratique due à l'erreur et où la valeur t doit avoir $(N - 1)$ degrés de liberté. L'exemple 7-10 illustre la procédure.

EXEMPLE 7-10

Pour les résultats de l'exemple 7-9, déterminez quels analystes diffèrent l'un de l'autre au degré de confiance à 95%.

Solution

Il faut d'abord classer les moyennes par ordre croissant : 8,7, 9,0, 10,5, 11,833 et 12,5. Chaque analyste a répété trois fois l'analyse et on peut donc utiliser l'équation 7-16. D'après le tableau 7-3, on obtient une valeur de t de 2,23 pour le degré de confiance à 95% et 10 degrés de liberté. L'application de l'équation 7-16 donne

$$\text{DMS} = 2,23\sqrt{\frac{2 \times 0,408667}{3}} = 1,16$$

Ensuite, on calcule les différences entre les moyennes et on les compare à 1,16. Pour les différents couples :

$$\bar{x}_{\text{maximal}} - \bar{x}_{\text{minimal}} = 12,5 - 8,7 = 3,8 \quad \text{(différence significative)}$$

$$\bar{x}_{\text{2e maximal}} - \bar{x}_{\text{minimal}} = 11,833 - 8,7 = 3,133 \quad \text{(différence significative)}$$

$$\bar{x}_{\text{3e maximal}} - \bar{x}_{\text{minimal}} = 10,5 - 8,7 = 1,8 \quad \text{(différence significative)}$$

$$\bar{x}_{\text{4e maximal}} - \bar{x}_{\text{minimal}} = 9,0 - 8,7 = 0,3 \quad \text{(différence non significative)}$$

Enfin, on continue à tester chaque couple pour déterminer lesquels sont différents. On en conclut que seuls les couples d'analystes 2, 4 et 3, 5 présentent des différences de moyennes non significatives.

7D DÉTECTION DES ERREURS GROSSIÈRES

Un **excentrique** est un résultat qui est très différent des autres dans une série de données et qui peut être dû à une erreur grossière.

Il arrive qu'une série de données contienne un résultat excentrique qui semble extérieur au domaine des valeurs qui pourraient découler des erreurs aléatoires associées à la méthode. En général, on considère inapproprié, et parfois contraire à l'éthique, d'écarter des données sans raison valable. Toutefois, le résultat douteux, appelé un **excentrique**, peut résulter d'une erreur grossière qui n'a pas été détectée. C'est pourquoi il faut développer un critère

*N.d.tr. : en anglais : *least significant difference (LSD)*.

permettant de décider s'il faut garder ou rejeter la valeur excentrique. Le choix du critère de rejet d'un résultat suspect présente certains dangers. S'il est trop strict, ce qui rend difficile de rejeter un résultat douteux, on court le risque de conserver une valeur fausse qui aura un effet excessif sur la moyenne. Si l'on impose une limite plus large, ce qui facilite le rejet d'un résultat, on peut écarter une valeur qui appartient légitimement à la série et introduire ainsi un biais aux données. Bien qu'il n'existe aucune règle universelle pour trancher la question de la conservation ou du rejet de résultats, on considère généralement que le test Q est une méthode appropriée pour prendre une décision.[4]

7D-1 Le test *Q*

Le test Q est un test statistique simple, largement utilisé pour décider si un résultat suspect doit être conservé ou rejeté.[5] Dans ce test, on calcule la grandeur Q en divisant la valeur absolue de la différence entre le résultat suspect x_q et son plus proche voisin x_n par l'étendue w de l'ensemble des données :

$$Q = \frac{|x_q - x_n|}{w} \tag{7-17}$$

On compare ensuite ce rapport aux valeurs critiques de rejet Q_{crit} données dans le **tableau 7-5**. Si Q est plus grand que Q_{crit}, le résultat suspect peut être rejeté selon le degré de confiance (voir **figure 7-6**).

TABLEAU 7-5

Valeurs critiques pour le quotient de rejet *Q

	Q_{crit} (Rejeter si $Q > Q_{crit}$)		
Nombre d'observations	**90% de confiance**	**95% de confiance**	**99% de confiance**
3	0,941	0,970	0,994
4	0,765	0,829	0,926
5	0,642	0,710	0,821
6	0,560	0,625	0,740
7	0,507	0,568	0,680
8	0,468	0,526	0,634
9	0,437	0,493	0,598
10	0,412	0,466	0,568

* Reproduit (adapté) avec autorisation d'après D. B. Rorabacher, *Anal. Chem.* **1991**, *63*, 139, **DOI:** 10.1021/ac00002a010. Copyright 1991 American Chemical Society.

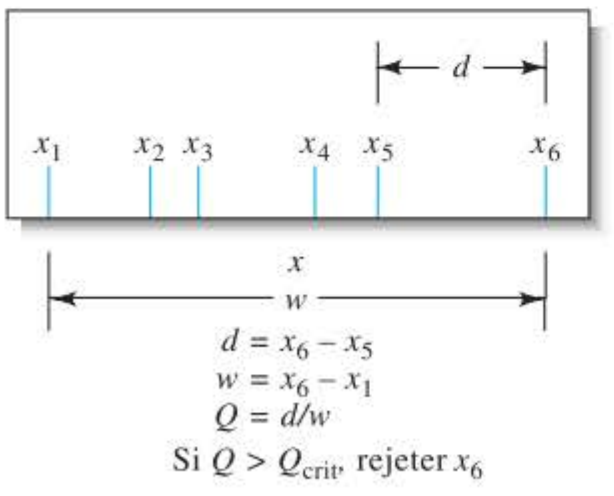


Figure 7-6 Le test Q pour les valeurs excentriques.

[4] J. Mandel, dans *Treatise on Analytical Chemistry*, 2e éd., I. M. Kolthoff and P. J. Elving eds., New York : Wiley, 1978, pt. I, vol. 1, p. 282–289.

[5] R. B. Dean et W. J. Dixon, *Anal. Chem.*, **1951**, *23*, 636, **DOI**: 10.1021/ac60052a025.

EXEMPLE 7-11

Le dosage de l'arsenic dans de l'eau de ville potable fournit des valeurs de 5,60, 5,64, 5,70, 5,69 et 5,81 ppm. La dernière valeur semble anormale ; faut-il la conserver ou la rejeter au degré de confiance à 95% ?

Solution

La différence entre 5,81 et 5,70 vaut 0,11 ppm et l'étendue (5,81 – 5,60) vaut 0,21 ppm. Donc,

$$Q = \frac{0,11}{0,21} = 0,52$$

Pour cinq mesures, Q_{crit} vaut 0,71 au degré de confiance à 95%. Puisque $0,52 < 0,71$, il faut conserver la valeur excentrique au degré de confiance à 95%.

7D-2 Autres tests statistiques

Soyez extrêmement prudent lors du rejet de données, quelle que soit votre motivation.

On a mis au point plusieurs autres tests statistiques pour définir des critères de rejet ou de conservation de résultats excentriques. Tout comme le test Q, ces tests sont basés sur l'hypothèse d'une distribution normale, ou gaussienne, des données de la population. Malheureusement, cette condition ne peut être ni confirmée, ni infirmée pour des échantillons qui comprennent beaucoup moins de 50 résultats. Par conséquent, les règles statistiques, qui sont parfaitement fiables pour des distributions normales de données, ne doivent être *utilisées qu'avec une extrême prudence* lorsqu'elles sont appliquées à des échantillons qui ne contiennent que quelques mesures. Dans la discussion du traitement de petites séries de données, J. Mandel écrit : « Ceux qui croient qu'ils peuvent rejeter des observations avec l'approbation de la statistique parce qu'ils ont utilisé des règles statistiques pour rejeter des données, s'illusionnent tout simplement. »[6] Donc, dans le cas des petits échantillons, on ne doit utiliser les tests statistiques de rejet qu'en tant qu'appui au sens commun.

L'application aveugle de tests statistiques pour conserver ou rejeter une mesure suspecte dans un petit nombre de données n'est sans doute pas beaucoup plus profitable qu'une décision arbitraire. Une bonne appréciation basée sur une solide expérience de la méthode analytique constitue en général l'approche la plus saine. Finalement, la seule raison vraiment valable de rejeter un résultat parmi un petit ensemble de données est l'absolue certitude qu'une erreur a été commise au cours de la mesure. En dehors de ce cas, *il est sage de faire preuve de la plus grande prudence lors du rejet d'un résultat excentrique.*

7D-3 Recommandations pour le traitement des résultats excentriques

Lorsqu'une petite série de résultats contient une valeur suspecte, il est recommandé de procéder de la manière suivante :

1. Réexaminer soigneusement toutes les données ayant conduit au résultat excentrique pour détecter si aucune erreur grossière n'a pu affecter sa valeur. Cette recommandation impose de *tenir un cahier de laboratoire dans lequel toutes les observations sont soigneusement notées* (voir paragraphe 2I).
2. Si possible, estimer la précision que l'on peut raisonnablement attendre de la méthode pour être sûr que le résultat excentrique est vraiment douteux.
3. Répéter l'analyse si l'on dispose d'assez de matière et de temps. Un bon accord entre les nouvelles données et les résultats sûrs de la série initiale appuiera le rejet du

[6] J. Mandel, dans *Treatise on Analytical Chemistry*, 2nd éd., I. M. Kolthoff and P. J. Elving eds., New York : Wiley, 1978, pt I, vol. 1, p. 282..

résultat excentrique. De plus, s'il est quand même conservé, le résultat suspect aura un effet réduit sur la moyenne d'une plus grande série de données.

4. Si l'on ne peut s'assurer de plus de données, appliquer le test Q à la série existante pour voir si le résultat douteux devrait être conservé ou rejeté sur base statistique.
5. Si le test Q indique de conserver le résultat, calculer la médiane de la série plutôt que sa moyenne. La médiane présente le grand avantage de permettre de tenir compte de toutes les données d'une série sans influence exagérée d'une valeur excentrique. De plus, si une série de données distribuées normalement n'est constituée que de trois mesures, la médiane donne une meilleure estimation de la valeur correcte que la moyenne calculée après avoir rejeté le résultat excentrique.

QUESTIONS ET PROBLÈMES

***7-1.** Décrivez avec vos propres mots pourquoi l'intervalle de confiance pour la moyenne de cinq mesures est plus petit que celui d'un seul résultat.

7-2. En supposant un grand nombre de mesures tel que s soit une bonne estimation de σ, déterminez quel degré de confiance a été utilisé pour chacun des intervalles de confiance suivants.

(a) $\bar{x} \pm \dfrac{2{,}58s}{\sqrt{N}}$ (b) $\bar{x} \pm \dfrac{1{,}96s}{\sqrt{N}}$

(c) $\bar{x} \pm \dfrac{3{,}29s}{\sqrt{N}}$ (d) $\bar{x} \pm \dfrac{s}{\sqrt{N}}$

7-3. Expliquez comment la taille de l'intervalle de confiance pour la moyenne est influencée par les paramètres suivants (tous les autres facteurs étant constants) :
(a) l'écart-type σ
(b) la taille de l'échantillon N
(c) le degré de confiance

7-4. Considérez les séries de mesures suivantes :

*A	B	*C	D	*E	F
2,7	0,514	70,24	3,5	0,812	70,65
3,0	0,503	70,22	3,1	0,792	70,63
2,6	0,486	70,10	3,1	0,794	70,64
2,8	0,497		3,3	0,900	70,21
3,2	0,472		2,5		

Calculez la moyenne et l'écart-type de chacune de ces six séries de données. Calculez l'intervalle de confiance à 95% pour chaque série de données. Que signifie cet intervalle ?

7-5. Calculez l'intervalle de confiance à 95% pour chaque série de données du problème 7-4 si s est une bonne estimation de σ et vaut *série A, 0,30 ; série B, 0,015 ; *série C, 0,070 ; série D, 0,20 ; *série E, 0,0090 ; série F, 0,015.

7-6. Le dernier résultat de chaque série du problème 7-4 peut être une valeur excentrique. Appliquez le test Q (degré de confiance à 95%) pour déterminer s'il existe une base statistique pour le rejeter.

***7-7.** Pour une méthode d'absorption atomique de dosage du fer présent dans l'huile usagée de moteurs à réaction, en groupant 30 analyses effectuées en trois exemplaires, on a trouvé un écart-type s = 3,6 μg Fe/mL. Si s est une bonne estimation de σ, calculez les intervalles de confiance à 95% et à 99% pour le résultat, 18,5 μg Fe/mL, s'il était basé sur (a) une seule analyse, (b) la moyenne de deux analyses, (c) la moyenne de quatre analyses.

7-8. Une méthode d'absorption atomique pour le dosage du cuivre dans des combustibles a conduit à un écart-type groupé $s_{\text{groupé}}$ = 0,27 μg Cu/mL ($s \rightarrow \sigma$). L'analyse d'une huile d'un moteur d'avion a donné 7,91 μg Cu/mL. Calculez les intervalles de confiance à 95% et à 99% pour le résultat s'il est basé sur (a) une seule analyse, (b) la moyenne de 4 analyses, (c) la moyenne de 16 analyses.

***7-9.** Pour l'analyse décrite dans le problème 7-7, combien de mesures faut-il pour réduire les intervalles de confiance à 95% et à 99% jusqu'à ± 2,2 μg Fe/mL ?

7-10. Pour l'analyse décrite dans le problème 7-8, combien de mesures faut-il pour abaisser les intervalles de confiance à 95% et à 99% jusqu'à ± 0,20 μg Cu/mL ?

***7-11.** Lors d'un dosage volumétrique du calcium effectué en triple exemplaire sur le sérum sanguin d'un patient qui pourrait souffrir d'une hyperparathyroïdie, on a obtenu les résultats suivants : 3,15, 3,25, 3,26 mmol Ca/L. Calculez la limite de confiance à 95% pour la moyenne des données, si l'on suppose que
(a) on n'a aucune information préalable sur la précision de l'analyse.
(b) $s \rightarrow \sigma$ = 0,056 mmol Ca/L.

7-12. Un chimiste a obtenu les données suivantes pour le pourcentage de lindane lors de l'analyse en triple

exemplaire d'une préparation insecticide : 7,23, 6,95, 7,53. Calculez l'intervalle de confiance à 90% pour la moyenne des trois données, en supposant que

(a) la seule information sur la précision de la méthode est la précision des trois données.

(b) sur base d'une longue expérience de la méthode, on admet que $s \rightarrow \sigma = 0{,}28\%$ de lindane.

7-13. On sait qu'une méthode de référence pour le dosage du glucose dans le sérum a un écart-type de 0,38 mg/dL. Si $s = 0{,}38$ est une bonne estimation de σ, combien de dosages faut-il faire pour que la moyenne de l'analyse d'un échantillon soit à

*(a) 0,3 mg/dL de la vraie moyenne dans 99% des cas ?

(b) 0,3 mg/dL de la vraie moyenne dans 95% des cas ?

(c) 0,2 mg/dL de la vraie moyenne dans 90% des cas ?

7-14. Pour tester la qualité du travail d'un laboratoire commercial, on a demandé des analyses en double exemplaire d'un échantillon d'acide benzoïque purifié (68,8% de C, 4,953% de H). On suppose que l'écart-type relatif de la méthode vaut $s_r \rightarrow \sigma = 4‰$ pour le carbone et 6‰ pour l'hydrogène. Les moyennes des résultats obtenus sont 68,5% de C et 4,882% de H. Au degré de confiance à 95%, y a-t-il une indication d'erreur systématique dans ces deux analyses ?

***7-15.** Dans une affaire criminelle, un procureur a présenté comme preuve principale de petits fragments de verre qu'on avait trouvés incrustés dans le manteau de l'accusé. Le procureur a déclaré que la composition des fragments était identique à celle d'un vitrail belge rare brisé lors du crime. Les moyennes des analyses en triple exemplaire pour cinq éléments présents dans le verre sont données ci-dessous. Sur base de ces données, l'avocat a-t-il des arguments pour demander le bénéfice du doute ? Utilisez le degré de confiance à 99% comme critère de doute.

	Concentration / ppm		Écart-type
Élément	Provenant des vêtements	Provenant du vitrail	$s \rightarrow \sigma$
As	129	119	9,5
Co	0,53	0,60	0,025
La	3,92	3,52	0,20
Sb	2,75	2,71	0,25
Th	0,61	0,73	0,043

7-16. Les rejets d'égouts et les polluants industriels déversés dans un plan d'eau peuvent réduire les concentrations d'oxygène dissous et affecter négativement les espèces aquatiques. Dans une étude, on a effectué des mesures hebdomadaires au même endroit d'une rivière sur une période de 2 mois.

Numéro de la semaine	O_2 dissous / ppm
1	4,9
2	5,1
3	5,6
4	4,3
5	4,7
6	4,9
7	4,5
8	5,1

Certains scientifiques pensent que 5,0 ppm d'O_2 dissous est la concentration minimale pour la vie des poissons. Effectuez un test statistique pour déterminer si la concentration moyenne en O_2 dissous est inférieure à 5,0 ppm au niveau de confiance à 95%. Formulez clairement l'hypothèse nulle et l'hypothèse alternative.

***7-17.** On soupçonne que la mesure de la semaine 3 dans les données du problème 7-16 est un résultat excentrique. Utilisez le test Q pour déterminer si la valeur peut être rejetée au niveau de confiance à 95%.

7-18. Avant d'approuver la commande d'une grande quantité de solvant, une société veut des preuves concluantes que la valeur moyenne d'une impureté particulière est inférieure à 1,0 ppb. Quelles hypothèses doivent être testées ? Quelles sont les erreurs de type I et II dans cette situation ?

***7-19.** Le taux d'un polluant dans une rivière limitrophe d'une usine chimique est contrôlé régulièrement. Pendant des années, le niveau normal du polluant a été établi par des analyses chimiques. Récemment, la société a opéré plusieurs modifications à l'usine, ce qui semble avoir augmenté le taux de polluant. La *Environmental Protection Agency* (*EPA*)* veut une preuve concluante que le taux de polluant n'a pas augmenté. Formulez les hypothèses nulle et alternative appropriées et décrivez les erreurs de type I et II qui pourraient survenir dans cette situation.

7-20. Formulez quantitativement l'hypothèse nulle H_0 et l'hypothèse alternative H_a pour les situations suivantes et décrivez les erreurs de type I et de type II. Si ces hypothèses devaient être testées statistiquement, commentez si un test unilatéral ou bilatéral serait d'application pour chaque cas.

*(a) Les valeurs moyennes pour les dosages de Ca par une méthode d'électrode indicatrice d'ion et par un titrage par l'EDTA diffèrent substantiellement.

(b) Puisque cet échantillon a donné une concentration inférieure à la valeur de 7,03 ppm garantie par le *National Institute of Standards and Technology* (NIST), une erreur systématique a dû se produire.

* Agence gouvernementale des États-Unis en charge de la protection de l'environnement.

*(c) Les résultats montrent que la variation d'un lot à l'autre du taux d'impuretés de l'acétonitrile de marque X est inférieure à celle de l'acétonitrile de marque Y.

(d) Les résultats d'absorption atomique obtenus pour le dosage du Cd sont moins précis que les résultats d'électrochimie.

*7-21. Pour tester l'homogénéité du taux de chlorure d'un échantillon d'eau provenant d'un lac, on a analysé des échantillons prélevés près de la surface et près du fond du lac, avec les résultats suivants en ppm de Cl.

Surface	Fond
26,30	26,22
26,43	26,32
26,28	26,20
26,19	26,11
26,49	26,42

(a) Appliquez le test t au degré de confiance de 95% pour déterminer si le taux de chlorure près de la surface diffère de celui du fond du lac.

(b) Ensuite, utilisez le test t couplé et déterminez s'il y a une différence significative entre les valeurs de la surface et du fond au degré de confiance à 95%.

(c) Pourquoi tire-t-on des conclusions différentes soit à partir du test t couplé, soit en groupant simplement les données et en utilisant le test t normal pour les différences de moyennes ?

7-22. On a utilisé deux méthodes d'analyse différentes pour doser le chlore résiduel dans des eaux usées. Les deux méthodes ont été employées sur les mêmes échantillons, mais chaque échantillon venait de divers endroits, après différents temps de contact avec l'effluent. Les deux méthodes ont permis de déterminer les concentration de Cl en mg/L, comme le montre le tableau suivant :

Échantillon	Méthode A	Méthode B
1	0,39	0,36
2	0,84	1,35
3	1,76	2,56
4	3,35	3,92
5	4,69	5,35
6	7,70	8,33
7	10,52	10,70
8	10,92	10,91

(a) Quel type de test t doit-on utiliser pour comparer les deux méthodes, et pourquoi ?

(b) Les deux méthodes donnent-elles des résultats différents ? Formulez et testez les hypothèses appropriées.

(c) La conclusion change-t-elle selon que l'on utilise les degrés de confiance à 90%, 95% ou 99% ?

*7-23. Sir William Ramsey, Lord Rayleigh, a préparé des échantillons d'azote par diverses méthodes. Il a déterminé la masse volumique de chaque échantillon en mesurant la masse de gaz requise pour remplir un récipient particulier à une température et une pression données. Les masses des échantillons d'azote préparés par décomposition de divers composés azotés étaient de 2,29280 g, 2,29940 g, 2,29849 g et 2,30054 g. Les masses de l'«azote» préparé en enlevant l'oxygène de l'air de diverses manières étaient de 2,31001 g, 2,31163 g et 2,31028 g. La masse volumique de l'azote préparé à partir de composés azotés est-elle significativement différente de celui préparé à partir d'air ? Quelle est la probabilité que cette conclusion soit erronée ? (L'étude de cette différence a conduit en 1894 à la découverte de l'argon, puis des autres gaz nobles, par Lord Rayleigh).

7-24. On a mesuré la teneur en phosphore dans trois endroits différents d'un sol. Le dosage de chaque échantillon de sol a été répété cinq fois. Voici un tableau ANOVA partiel :

Source de variation	SC	dl	MQ	F
Inter-sols	____	____	____	____
Intra-sols	____	____	0,0081	
Total	0,374	____		

(a) Complétez les valeurs manquantes dans le tableau.

(b) Formulez les hypothèses nulle et alternative.

(c) Les trois sols diffèrent-ils en teneur en phosphore au degré de confiance à 95% ?

*7-25. On a mesuré la concentration en acide ascorbique de cinq marques de jus d'orange différentes. L'analyse de chaque marque a été répétée six fois. On a obtenu le tableau ANOVA partiel suivant :

Source de variation	SC	dl	MQ	F
Inter-jus	____	____	____	8,45
Intra-jus	____	____	0,913	
Total	____	____		

(a) Complétez les valeurs manquantes dans le tableau.

(b) Formulez les hypothèses nulle et alternative.

(c) Y a-t-il une différence entre les teneurs en acide ascorbique des cinq jus au degré de confiance à 95% ?

7-26. Cinq laboratoires différents ont participé à une étude inter-laboratoires pour le dosage du fer dans des échantillons d'eau. Les résultats suivants sont des dosages répétés du Fe (en ppm) pour les laboratoires A à E.

Résultat n°	Lab A	Lab B	Lab C	Lab D	Lab E
1	10,3	9,5	10,1	8,6	10,6
2	11,4	9,9	10,0	9,3	10,5
3	9,8	9,6	10,4	9,2	11,1

(a) Formulez les hypothèses appropriées.

(b) Les laboratoires diffèrent-ils au degré de confiance à 95% ? Au degré de confiance à 99% ($F_{crit} = 5,99$) ? Au degré de confiance à 99,9% ($F_{crit} = 11,28$) ?

(c) Quels laboratoires diffèrent des autres au degré de confiance à 95% ?

***7-27.** Quatre analystes effectuent des dosages répétés de Hg sur le même échantillon analytique. Les résultats en ppb de Hg sont repris dans le tableau suivant :

Dosage	Analyste 1	Analyste 2	Analyste 3	Analyste 4
1	10,24	10,14	10,19	10,19
2	10,26	10,12	10,11	10,15
3	10,29	10,04	10,15	10,16
4	10,23	10,07	10,12	10,10

(a) Formulez les hypothèses appropriées.
(b) Les analystes diffèrent-ils au degré de confiance à 95% ? Au degré de confiance à 99% ($F_{crit} = 5,95$) ? Au degré de confiance à 99,9% ($F_{crit} = 10,80$) ?
(c) Quels analystes diffèrent des autres au degré de confiance à 95% ?

7-28. On a comparé quatre types différents de cellules de fluorescence à flux continu pour déterminer si elles étaient significativement différentes. Les résultats suivants représentent les intensités relatives de fluorescence pour quatre mesures répétées.

Mesure n°	Type 1	Type 2	Type 3	Type 4
1	72	93	96	100
2	93	88	95	84
3	76	97	79	91
4	90	74	82	94

(a) Formulez les hypothèses appropriées.
(b) Les cellules diffèrent-elles au niveau de confiance à 95% ?
(c) Si des différences sont décelées au point (b), quels types de cellules diffèrent des autres au degré de confiance à 95% ?

***7-29.** On compare trois méthodes analytiques pour doser Ca dans un échantillon biologique. Le laboratoire désire savoir si les méthodes diffèrent. Les résultats ci-dessous représentent les ppm de Ca dosés par une méthode d'électrode indicatrice d'ion (EII), par titrage par l'EDTA et par spectrométrie d'absorption atomique.

Dosage	EII	Titrage EDTA	Absorption atomique
1	39,2	29,9	44,0
2	32,8	28,7	49,2
3	41,8	21,7	35,1
4	35,3	34,0	39,7
5	33,5	39,2	45,9

(a) Formulez les hypothèses nulle et alternative.
(b) Déterminez s'il y a des différences entre les trois méthodes aux degrés de confiance à 95% et à 99%.
(c) Si une différence est décelée au degré de confiance à 95%, déterminez quelles méthodes diffèrent des autres.

7-30. Appliquez le test Q aux séries de données suivantes pour déterminer si le résultat excentrique doit être conservé ou rejeté au degré de confiance à 95%.
(a) 41,27 ; 41,61 ; 41,84 ; 41,70
(b) 7,295 ; 7,284 ; 7,388 ; 7,292

***7-31.** Appliquez le test Q aux séries de données suivantes pour déterminer si le résultat excentrique doit être conservé ou rejeté au degré de confiance à 95%.
(a) 85,10 ; 84,62 ; 84,70
(b) 85,10 ; 84,62 ; 84,65 ; 84,70

7-32. Le dosage du phosphore dans du sérum sanguin a donné les résultats suivants : 4,40, 4,42, 4,60, 4,48, 4,50 ppm de P. Déterminez si le résultat de 4,60 ppm est un résultat excentrique ou doit être retenu au niveau de confiance à 95%.

7-33. Problème-défi. Voici trois séries de données pour la masse atomique de l'antimoine tirées de l'article de Willard et McAlpine :[7]

Série 1	Série 2	Série 3
121,771	121,784	121,752
121,787	121,758	121,784
121,803	121,765	121,765
121,781	121,794	

(a) Calculez la moyenne et l'écart-type de chaque série de données.
(b) Déterminez les intervalles de confiance à 95% pour chaque série de données.
(c) Déterminez si la valeur de 121,803 dans la première série de données est un point excentrique au degré de confiance à 95%.
(d) Utilisez le test t pour déterminer si la moyenne des données de la série 3 est identique à celle de la série 1 au degré de confiance à 95%.
(e) Comparez les moyennes des 3 séries de données par ANOVA. Formulez l'hypothèse nulle. Déterminez si les moyennes diffèrent au degré de confiance à 95%.
(f) Groupez les données et déterminez la moyenne globale et l'écart-type groupé.
(g) Comparez la moyenne globale des 11 données avec la valeur acceptée actuellement. Calculez l'erreur absolue et le pourcentage d'erreur relative, en supposant que la valeur acceptée actuellement est la vraie valeur.

[7] H. H. Willard et R. K. McAlpine, *J. Am. Chem. Soc.*, **1921**, *43*, 797, **DOI**: 10.1021/ja01437a010.

CHAPITRE 8

L'échantillonnage et l'étalonnage

Puisque une analyse chimique n'utilise qu'une petite fraction de l'échantillon disponible, le processus d'échantillonnage est une opération très importante. Sur la photo, on voit des portions d'échantillons de terre sablonneuse et de terre argileuse, récoltées pour analyse, qui doivent être représentatives de l'ensemble du matériau. Pour le processus analytique, il est vital de savoir quelle quantité d'échantillon récolter et comment diviser ensuite ce prélèvement pour obtenir un échantillon de laboratoire. Ce chapitre se focalise sur l'échantillonnage et l'étalonnage dont les méthodes statistiques font partie intégrante.

© Bob Rowan; Progressive Image/CORBIS

Dans le chapitre 1, on a décrit une procédure analytique réelle constituée de plusieurs étapes importantes. Dans ce genre de procédure, la méthode analytique spécifique choisie dépend de la quantité d'échantillon disponible et de la quantité d'analyte présente. On présente ici une classification générale des types de dosages basés sur ces paramètres. Après avoir choisi la méthode particulière à utiliser, il faut se procurer un échantillon représentatif. Le processus d'échantillonnage implique l'obtention d'une petite quantité de matière qui représente exactement l'ensemble du matériau à analyser. On utilise des méthodes statistiques pour faire le choix d'un échantillon représentatif. Après avoir obtenu l'échantillon analytique, il faut le traiter d'une manière fiable qui maintienne l'intégrité de l'échantillon sans perte d'échantillon ni introduction de contaminants. Beaucoup de laboratoires utilisent des méthodes d'échantillonnage automatisées présentées ici parce qu'elles sont fiables et économiques. Comme les méthodes analytiques ne sont pas absolues, il faut comparer les résultats à ceux que l'on obtient sur des matériaux étalons de composition exactement connue. Certaines méthodes nécessitent une comparaison directe avec des étalons, alors que d'autres font appel à un étalonnage indirect. Une grande partie de cette discussion porte sur les détails de l'étalonnage, comme l'utilisation de méthodes statistiques pour construire des modèles d'étalonnage. Ce chapitre se termine par une discussion des techniques utilisées pour comparer des méthodes analytiques en utilisant plusieurs critères de performance, appelés ***chiffres significatifs****.*

8A LES ÉCHANTILLONS ET LES MÉTHODES ANALYTIQUES

Comme on l'a vu dans le paragraphe 1C-1, de nombreux facteurs interviennent dans le choix d'une méthode analytique spécifique. La quantité d'échantillon et la concentration de l'analyte sont parmi les facteurs les plus importants.

8A-1 Les types d'échantillons et de méthodes

On distingue souvent les **analyses qualitatives**, ou méthodes d'identification d'une espèce chimique, des **analyses quantitatives**, ou méthodes de détermination de la

quantité d'un constituant. Comme on l'a vu dans le paragraphe 1B, les méthodes quantitatives sont traditionnellement classées en méthodes gravimétriques, volumétriques et instrumentales. Une autre manière de distinguer les méthodes se base sur la taille de l'échantillon et la teneur en constituants.

Taille de l'échantillon

Comme le montre la **figure 8-1**, on emploie le terme **macroanalyse** pour des échantillons de masse supérieure à 0,1 g. Une **semi-microanalyse** s'effectue sur des échantillons de 0,01 à 0,1 g, et les échantillons d'une **microanalyse** pèsent de 10^{-4} à 10^{-2} g. Pour les échantillons dont la masse est inférieure à 10^{-4} g, on utilise parfois le terme **ultramicroanalyse**.

D'après la classification de la figure 8-1, on voit que l'analyse d'un échantillon de 1 g de sol qui pourrait contenir un polluant sera appelée une macroanalyse, alors que celle d'un échantillon de 5 mg de poudre suspectée d'être une drogue illicite sera une microanalyse. Habituellement, un laboratoire analytique traite des échantillons de tailles comprises entre macro et micro, et même ultramicro. Les techniques de traitement d'échantillons très petits sont très différentes de celles des macroéchantillons.

Taille de l'échantillon	Type d'analyse
> 0,1 g	macro
0,01 à 0,1 g	semi-micro
0,0001 à 0,01 g	micro
< 0,0001 g	ultramicro

Types de constituants

Les constituants dosés au cours d'une procédure analytique peuvent couvrir un immense domaine de concentrations. Dans certains cas, on utilise des méthodes analytiques pour doser des **constituants majeurs** qui constituent de 1% à 100% de la masse de l'échantillon. De nombreuses méthodes gravimétriques et quelques méthodes volumétriques présentées dans la partie III constituent des exemples de dosages de constituants majeurs. Comme le montre la **figure 8-2**, des espèces présentes à raison de 0,01% à 1% sont habituellement appelées des **constituants mineurs**, alors que celles dont la teneur est comprise entre 100 ppm (0,01%) et 1 ppb sont qualifiées de **traces**. Les constituants présents en quantités inférieures à 1 ppb sont généralement considérés comme des **ultratraces**.

Teneur en analyte	Type de constituant
1% à 100%	majeur
0,01% (100 ppm) à 1%	mineur
1 ppb à 100 ppm	trace
< 1 ppb	ultratrace

Le dosage de Hg dans le domaine de 1 ppb à 1 ppm dans un échantillon de 1 µL (≈ 1 mg) d'eau de rivière est une microanalyse d'un constituant à l'état de trace. Le dosage des traces et des ultratraces est particulièrement délicat à cause des possibilités d'interférences et de contaminations. Dans les cas extrêmes, les dosages doivent s'effectuer dans des locaux spéciaux qui sont d'une propreté méticuleuse, à l'abri des poussières et de tout autre contaminant. Une difficulté générale liée au dosage des traces est que la fiabilité des résultats diminue spectaculairement avec la diminution de la teneur en analyte. La **figure 8-3** montre que l'écart-type entre laboratoires augmente à mesure que la teneur en analyte diminue. Pour des ultratraces de l'ordre de 1 ppb, l'erreur entre laboratoires (écart-type relatif) est d'environ 50%. Pour des teneurs plus faibles, l'écart-type est proche de 100%.

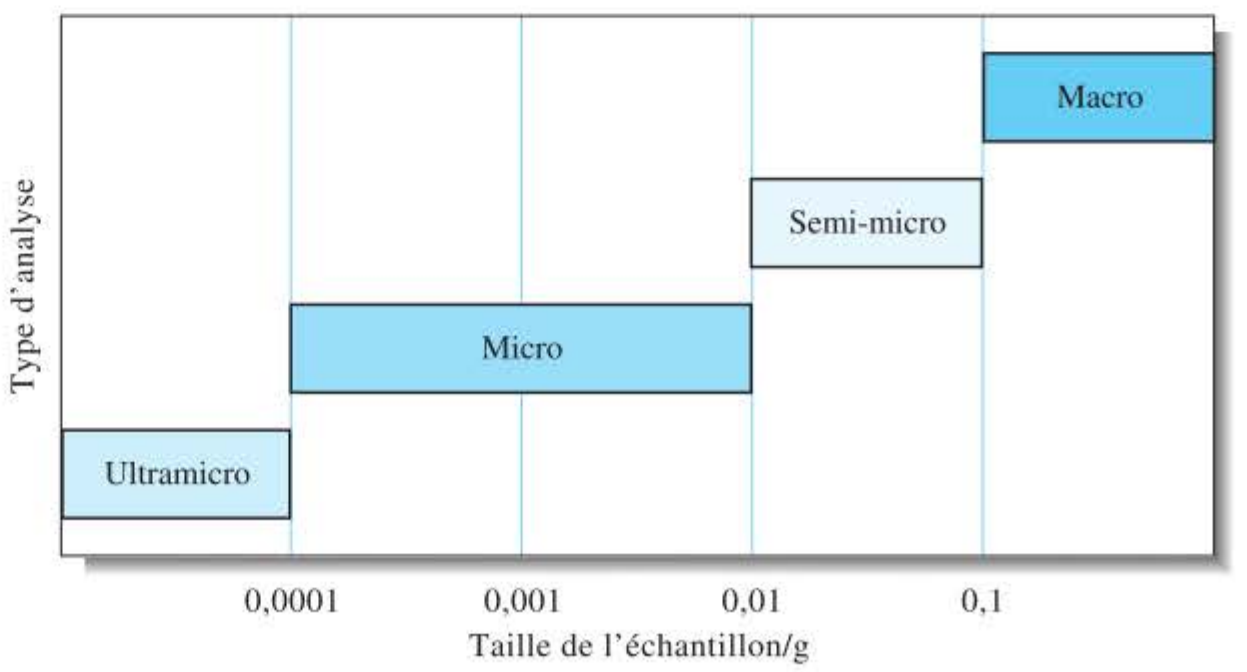


Figure 8-1 Classement des analyses selon la taille de l'échantillon.

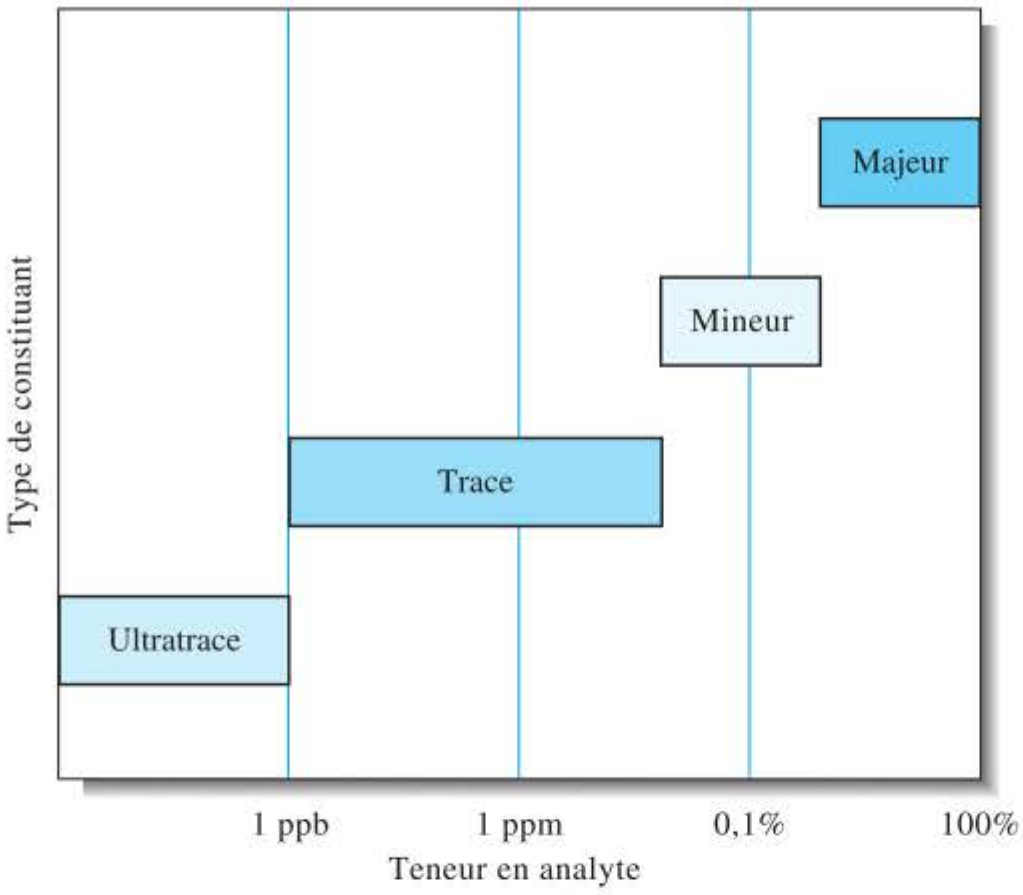


Figure 8-2 Classement des types de constituants par teneur en analyte.

8A-2 Les échantillons réels

L'analyse d'échantillons réels est compliquée par la présence de la matrice de l'échantillon. Cette matrice peut contenir des espèces qui ont des propriétés chimiques similaires à celles de l'analyte. Les composants de la matrice peuvent réagir avec les mêmes réactifs que l'analyte ou peuvent donner lieu à une réponse de l'appareil qui ne peut pas être distinguée facilement de celle de l'analyte. Ces effets interfèrent dans le dosage de l'analyte. Si les interférences sont causées par des espèces étrangères présentes dans la matrice, on peut les appeler des **effets de matrice**. Ces effets peuvent être induits, non seulement par l'échantillon même, mais aussi par les réactifs et les solvants utilisés pour préparer les échantillons pour le dosage. La composition de la matrice contenant l'analyte peut varier au cours du temps, comme lorsque des matériaux perdent de l'eau par déshydratation ou subissent des réactions photochimiques pendant leur entreposage. Les effets de matrice et d'autres interférences sont abordés dans le contexte des méthodes d'étalonnage dans le paragraphe 8D-3.

Comme on l'a vu dans le paragraphe 1C, on *analyse* les échantillons, mais on *dose* les espèces et on *détermine* les concentrations. Ainsi, il est correct de parler du *dosage* du glucose dans le sérum sanguin ou de l'*analyse* du sérum sanguin en ce qui concerne le glucose.

❮ Les échantillons sont analysés, mais les constituants et les concentrations sont dosés.

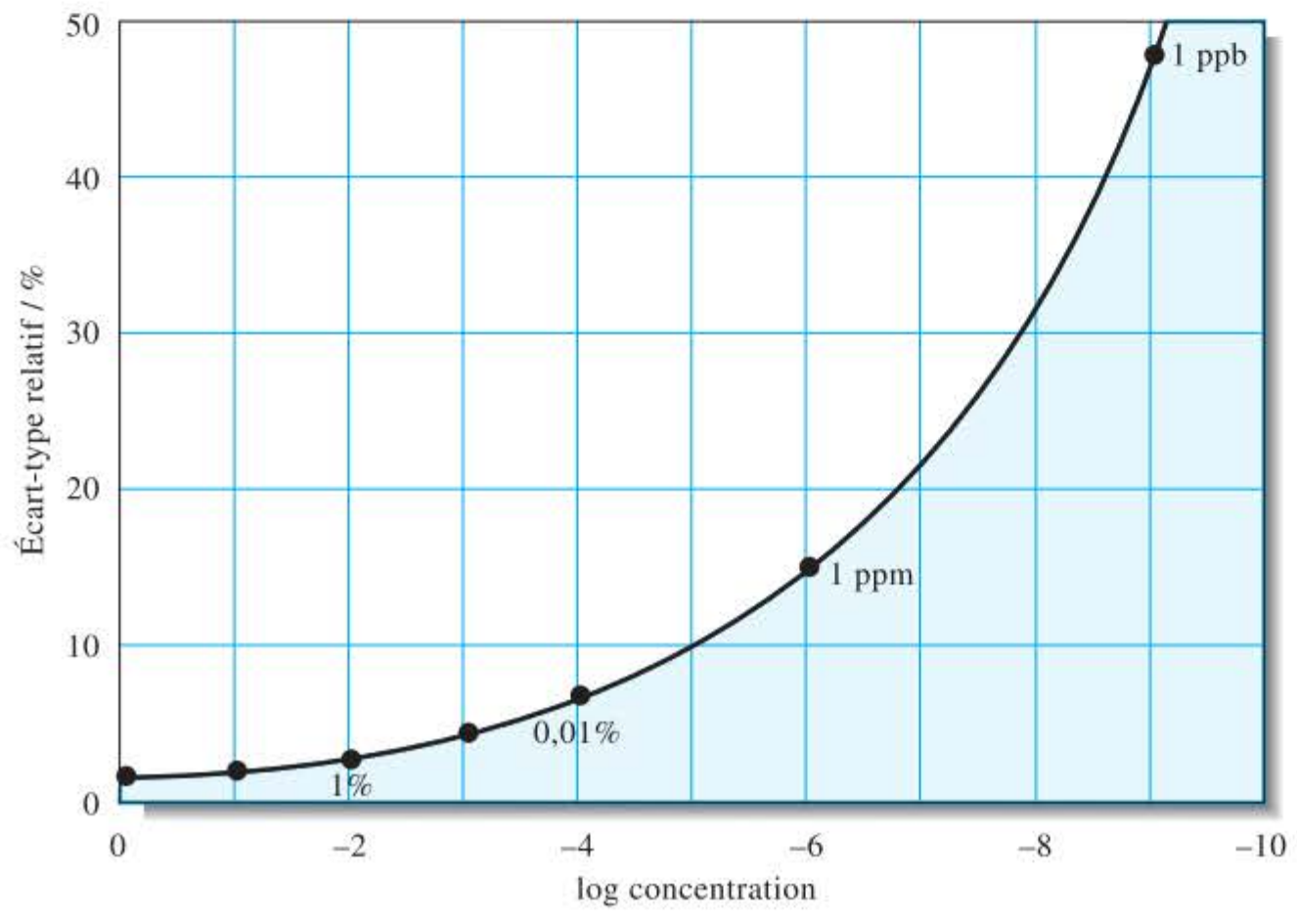


Figure 8-3 Erreur entre laboratoires en fonction de la concentration en analyte. Notez que l'écart-type relatif augmente spectaculairement lorsque la concentration en analyte diminue. Dans le domaine des ultratraces, l'écart-type est proche de 100%. (D'après W. Horowitz, *Anal. Chem.*, **1982**, *54*, 67A-76A, **DOI**: 10.1021/ac00238a002. Copyright 1982 American Chemical Society)

8B L'ÉCHANTILLONNAGE

L'**échantillonnage** est souvent la partie la plus difficile d'une analyse.

Une analyse chimique s'effectue le plus souvent sur une petite fraction du matériau étudié, par exemple sur quelques millilitres d'un lac pollué. Pour que les résultats soient valables, la composition de cette fraction doit refléter le plus fidèlement possible la composition moyenne de l'ensemble du matériau. Le processus permettant d'obtenir une fraction *représentative* est appelé l'**échantillonnage**. L'échantillonnage est souvent l'étape la plus difficile du processus analytique complet et l'étape qui limite l'exactitude de l'analyse. Cette constatation se vérifie surtout lorsque le matériau à analyser est un grand volume liquide inhomogène, comme un lac, ou un solide inhomogène, comme un minerai, un sol ou un fragment de tissu animal.

L'échantillonnage en vue d'une analyse chimique implique nécessairement des statistiques car, à partir de l'analyse d'un petit échantillon de laboratoire, on va tirer des conclusions concernant une quantité de matière beaucoup plus grande. Dans les chapitres 6 et 7, on a rencontré le même processus en examinant un nombre fini de paramètres tirés d'une population. À partir de l'observation de l'échantillon, on utilise des outils statistiques, comme la moyenne et l'écart-type, pour tirer des conclusions concernant la population. La littérature traitant de l'échantillonnage est abondante[1] ; on n'en donne ici qu'une brève introduction.

8B-1 Obtention d'un échantillon représentatif

La composition de l'**échantillon brut** et de l'**échantillon de laboratoire** doit être la plus proche possible de la composition moyenne de la masse totale du matériau à analyser.

Lors de l'**échantillonnage**, une population d'échantillon est réduite en taille à une quantité de matériau homogène qui peut être facilement manipulée au laboratoire et dont la composition est représentative de la population.

Le processus d'échantillonnage doit garantir que les fractions prélevées soient représentatives de l'ensemble du matériau ou de la population. Les fractions choisies pour l'analyse sont souvent appelées **unités d'échantillonnage** ou **incréments d'échantillonnage**. Par exemple, dans une population de 100 pièces de monnaie, on pourrait souhaiter connaître la concentration moyenne en plomb dans l'ensemble des pièces. L'échantillon sera composé de 5 pièces, chaque pièce étant une unité ou un incrément d'échantillonnage. Au sens statistique, l'échantillon correspond à plusieurs petites portions prélevées de diverses parties de l'ensemble du matériau. Pour éviter toute confusion, les chimistes appellent généralement **échantillon brut** l'ensemble des unités ou des incréments d'échantillonnage.

Pour l'analyse au laboratoire, l'échantillon brut est généralement réduit en taille et rendu homogène pour devenir un **échantillon de laboratoire**. Dans certains cas, comme l'échantillonnage de poudres, de liquides et de gaz, il n'y a pas de prélèvement discontinu évident. Ces matériaux peuvent ne pas être homogènes parce qu'ils sont constitués de particules microscopiques de compositions différentes ou, dans le cas des fluides, de zones où les concentrations en analyte diffèrent. Pour ces matériaux, on peut préparer un échantillon représentatif en prélevant des incréments d'échantillonnage dans diverses régions de l'ensemble du matériau. La **figure 8-4** illustre les trois étapes impliquées habituellement dans l'obtention d'un échantillon de laboratoire. L'étape 1 est souvent immédiate, avec des populations aussi diverses qu'un carton de flacons de comprimés de vitamine, un champ de blé, le cerveau d'un rat ou la vase du fond d'un bras de rivière. Les étapes 2 et 3 sont rarement simples et peuvent nécessiter beaucoup de peine et d'ingéniosité.

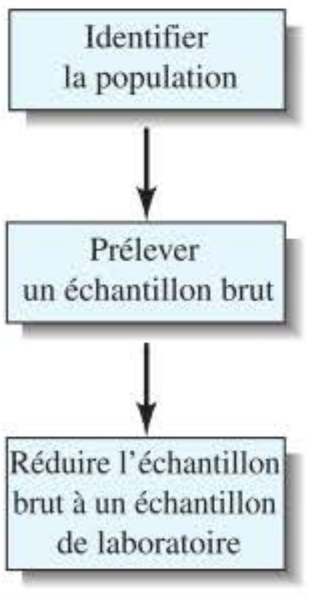


Figure 8-4 Étapes de l'obtention d'un échantillon de laboratoire. L'échantillon de laboratoire est constitué de quelques grammes à tout au plus quelques centaines grammes. Il peut constituer à peine $1/10^7$ ou $1/10^8$ de l'ensemble du matériau.

[1] Voir, par exemple, J. L. Devore et N. R. Farnum, *Applied Statistics for Engineers and Scientists*, 2e éd., Pacific Grove, CA : Duxbury Press, 2005, Ch. 4 ; J. C. Miller et J. N. Miller, *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*, 4e éd., Upper Saddle River, NJ : Prentice-Hall, 2000 ; B. W. Woodget et D. Cooper, *Samples and Standards*. London : Wiley, 1987 ; F.F. Pitard, *Pierre Gy's Sampling Theory and Sampling Practice*. Boca Raton, FL : CRC Press, 1989.

Statistiquement, les finalités du processus d'échantillonnage sont :

1. l'obtention d'une concentration moyenne en analyte qui soit une estimation non biaisée de la moyenne de la population. On ne peut atteindre cet objectif que si tous les membres de la population ont la même probabilité d'être inclus dans l'échantillon.
2. l'obtention d'une variance de la concentration en analyte mesurée qui soit une estimation non biaisée de la variance de la population, de sorte que l'on puisse trouver des limites de confiance valables de la moyenne et que l'on puisse appliquer divers tests d'hypothèses. On ne peut atteindre cet objectif que si chaque échantillon possible a la même probabilité d'être prélevé.

Ces deux objectifs nécessitent l'obtention d'un **échantillon aléatoire**. Dans ce cas, le terme échantillon aléatoire n'implique pas que les échantillons soient choisis à l'aveuglette. Au contraire, il faut appliquer une procédure de randomisation pour obtenir un tel échantillon. Par exemple, on suppose qu'un échantillon doit être constitué de 10 comprimés pharmaceutiques à extraire de 1000 comprimés sur une chaîne de production. Une manière de s'assurer qu'un échantillon est aléatoire consiste à choisir les comprimés à analyser à partir d'un tableau de nombres aléatoires qui peuvent être facilement générés à partir d'une feuille de calcul, comme le montre la **figure 8-5**. Dans ce cas, on attribue à chaque comprimé un numéro de 1 à 1000 et on utilise les nombres aléatoires de la colonne C de la feuille de calcul pour choisir pour l'analyse les comprimés 16, 33, 97, et ainsi de suite.

8B-2 Incertitudes liées à l'échantillonnage

Dans le chapitre 5, on a vu que les erreurs systématiques et aléatoires sur les données analytiques peuvent être attribuées à l'appareillage, à la méthode et à l'expérimentateur. La plupart des erreurs systématiques peuvent être éliminées par un travail rigoureux, par un étalonnage et par l'utilisation judicieuse d'étalons, de blancs et de matériaux de

	A	B	C	D	E	F
1	**Feuille de calcul pour générer des nombres aléatoires entre 1 et 1000**					
2		Nombres aléatoires	Nombres triés			
3		97	16			
4		382	33			
5		507	97			
6		33	268			
7		511	382			
8		16	507			
9		268	511			
10		810	810			
11		934	821			
12		821	934			
13						
14	**Documentation de la feuille de calcul**					
15	Cellule B3=ALEA*()*(1000-1)+1					

Figure 8-5 Feuille de calcul pour générer 10 nombres aléatoires entre 1 et 1000. La fonction nombre aléatoire d'Excel **[=ALEA()]** génère des nombres aléatoires compris entre 0 et 1. Le multiplicateur indiqué dans la documentation permet de créer des nombres compris entre 1 et 1000 dans la colonne B. Pour obtenir des nombres entiers, on utilise la commande **Format/Cellule…** de la barre de menu, on choisit **Nombre** et ensuite **0** décimale. Pour que les nombres ne changent pas à chaque nouveau calcul, on copie les nombres aléatoires de la colonne B et on les colle dans la colonne C en utilisant la commande **Edition/Collage spécial…** de la barre de menu. Dans la colonne C, on trie les nombres par ordre croissant en utilisant la commande **Données/Trier…** de la barre de menu.

*N.d.tr. : en anglais : *RAND*.

référence. Les erreurs aléatoires, qui se reflètent dans la précision des données, peuvent généralement être maintenues à un niveau acceptable par un contrôle rigoureux des paramètres qui influencent les mesures. Les erreurs dues à un mauvais échantillonnage sont singulières dans la mesure où elles ne peuvent pas être limitées par l'utilisation de blancs et d'étalons, ni par un contrôle plus sévère des paramètres expérimentaux. C'est pourquoi les erreurs d'échantillonnage sont généralement traitées séparément des autres incertitudes liées à une analyse.

Pour des incertitudes aléatoires et indépendantes, l'écart-type global s_g d'une mesure analytique dépend de $s_é$, l'écart-type du processus d'échantillonnage, et de s_m, l'écart-type de la méthode, selon la relation

$$s_g^2 = s_é^2 + s_m^2 \tag{8-1}$$

Dans de nombreux cas, on détermine la variance de la méthode à partir de mesures répétées sur un seul échantillon de laboratoire. Dans ces conditions, on peut calculer $s_é$ à partir de mesures de s_g effectuées sur une série d'échantillons de laboratoire qui ont tous été obtenus à partir de plusieurs échantillons bruts. Une analyse de la variance (voir paragraphe 7C) peut révéler si la variation entre les échantillons (variance de l'échantillonnage plus de la mesure) est significativement supérieure à la variation à l'intérieur des échantillons (variance de la mesure).

Lorsque $s_m \leq s_é/3$, il est inutile d'essayer d'améliorer la précision des mesures. L'équation 8-1 montre que s_g est principalement déterminé par l'incertitude d'échantillonnage dans ces conditions.

Youden a montré que, dès que l'incertitude de mesure a été réduite à moins d'un tiers de l'incertitude d'échantillonnage (c'est-à-dire $s_m \leq s_é/3$), il ne sert à rien d'encore améliorer l'incertitude de mesure.[2] Par conséquent, si l'incertitude d'échantillonnage est élevée et ne peut être améliorée, il est souvent judicieux de se tourner vers une méthode d'analyse moins précise mais plus rapide, afin d'analyser un plus grand nombre d'échantillons en un temps donné. Puisque l'écart-type de la moyenne est divisé par $\sqrt{N}$, augmenter le nombre d'échantillons peut améliorer la précision.

8B-3 L'échantillon brut

L'échantillon brut est un ensemble d'unités d'échantillonnage individuelles. Il doit être représentatif de la totalité en composition chimique et en distribution de taille particulaire.

Idéalement, l'échantillon brut est une réplique en miniature de la masse totale du matériau à analyser. Sa composition chimique doit correspondre à celle de l'ensemble du matériau et, s'il est composé de particules, il doit avoir la même distribution de tailles particulaires.

Taille de l'échantillon brut

Pour des raisons de commodité et d'économie, la masse de l'échantillon brut ne devrait pas être supérieure à ce qui est absolument nécessaire. En gros, cette masse est déterminée essentiellement par (1) l'écart qui peut être toléré entre la composition de l'échantillon brut et celle de l'ensemble, (2) le degré d'hétérogénéité du matériau et (3) le niveau de taille particulaire à partir de laquelle l'hétérogénéité se manifeste.[3]

Ce dernier point mérite d'être développé. Une solution homogène, bien mélangée, d'un gaz ou d'un liquide n'est hétérogène qu'à l'échelle moléculaire, et c'est la masse des molécules elles-mêmes qui détermine la masse minimale de l'échantillon brut. Un solide particulaire, tel qu'un minerai ou un sol, présente la situation opposée. Dans ces matériaux, chaque morceau de solide a une composition différente. L'hétérogénéité se situe au niveau de particules dont la taille peut dépasser le centimètre et qui peuvent peser plusieurs grammes. Entre ces extrêmes se situent les matériaux colloïdaux et les métaux solidifiés. Pour les colloïdes, l'hétérogénéité se manifeste en dessous d'environ 10^{-5} cm. Dans un alliage, l'hétérogénéité apparaît au niveau des grains cristallins.

---

[2] W. J. Youden, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **1981**, *50*, 1007.

[3] Pour un article sur la masse de l'échantillon en fonction des dimensions particulaires, voir G. H. Fricke, P. G. Mischler, F. P. Staffieri et C. L. Housmyer, *Anal. Chem.*, **1987**, *59*, 1213, **DOI**: 10.1021/ac00135a030.

Pour obtenir un échantillon brut vraiment représentatif, il faut prélever un certain nombre N de particules. La valeur de ce nombre dépend de l'incertitude que l'on peut tolérer (point 1 ci-dessus) et de l'hétérogénéité du matériau (point 2 ci-dessus). Ce nombre peut varier de quelques particules jusqu'à 10^{12} particules. Pour les gaz et les liquides homogènes, il n'est pas nécessaire d'avoir un grand nombre de particules puisque l'hétérogénéité entre particules ne se manifeste qu'au niveau moléculaire. Même une très petite masse d'échantillon contiendra donc plus de particules que nécessaire. Toutefois, les particules individuelles d'un solide particulaire peuvent peser plus d'un gramme, ce qui conduit parfois à un échantillon brut de plusieurs tonnes. L'échantillonnage de tels matériaux est à la fois long et coûteux. Pour minimiser le coût, il importe de déterminer la plus petite masse de matériau requise pour fournir l'information recherchée.

Le nombre de particules requis dans un échantillon brut varie de quelques-unes à 10^{12}.

Les lois de la probabilité régissent la composition d'un échantillon brut prélevé aléatoirement de l'ensemble d'un matériau. C'est pourquoi il est possible de prévoir la probabilité qu'une fraction sélectionnée soit similaire au tout. À titre d'exemple idéal, on suppose qu'un mélange pharmaceutique ne contient que deux types de particules : des particules de type A contenant le principe actif et des particules de type B qui ne contiennent qu'une charge inactive. Toutes les particules ont la même taille. On désire prélever un échantillon brut qui permettra de déterminer le pourcentage de particules contenant le principe actif dans l'ensemble du matériau.

On appelle p la probabilité de tirer au hasard une particule de type A et $(1 - p)$ la probabilité de tirer au hasard une particule de type B. Si l'on prélève N particules du mélange, la valeur la plus probable du nombre de particules de type A est pN, alors que le nombre le plus probable de particules de type B vaut $(1 - p)N$. Pour cette population binaire, on peut utiliser l'équation de Bernouilli[4] pour calculer σ_A, l'écart-type du nombre de particules de type A prélevées.

$$\sigma_A = \sqrt{Np(1-p)} \tag{8-2}$$

L'écart-type relatif σ_r lié au prélèvement des particules de type A[5] vaut σ_A/Np.

En accord avec les recommandations de l'IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), on utilise le symbole σ_r pour désigner l'écart-type relatif (voir note de bas de page 5). Il faut garder en mémoire que σ_r est un rapport.

$$\sigma_r = \frac{\sigma_A}{Np} = \sqrt{\frac{1-p}{Np}} \tag{8-3}$$

À partir de l'équation 8-3, on peut obtenir le nombre de particules requises pour obtenir un écart-type relatif donné, comme le montre l'équation 8-4.

$$N = \frac{1-p}{p\sigma_r^2} \tag{8-4}$$

Dès lors, si par exemple 80% des particules sont de type A ($p = 0{,}8$) et que l'écart-type souhaité est de 1% ($\sigma_r = 0{,}01$), le nombre de particules constituant l'échantillon brut doit valoir

$$N = \frac{1-0{,}8}{0{,}8(0{,}01)^2} = 2500$$

---

[4] A. A. Benedetti-Pichler, dans *Physical Methods in Chemical Analysis,* W. G. Berl, ed., New York : Academic Press, 1956, vol. 3, p. 183-194. A. A. Benedetti-Pichler, *Essentials of Quantitative Analysis*. New York, Ronald Press, 1956, ch. 19.

[5] *Compendium of Analytical Nomenclature: Definitive Rules, 1997, International Union of Pure and Applied Chemistry*, préparé par J. Inczedy, T. Lengyel et A. M. Ure, Malden, MA : Blackwell Science, 1998, p. 2-8.

Dans cet exemple, on doit effectuer un prélèvement aléatoire de 2500 particules. Pour un écart-type de 0,1%, l'échantillon brut devrait contenir 250 000 particules. Il va de soi qu'on doit prélever un aussi grand nombre de particules par pesée et non par comptage.

On peut rendre le problème plus réaliste en supposant que les deux constituants du mélange contiennent le principe actif (analyte), mais à des pourcentages différents, les particules de type A contenant un pourcentage d'analyte P_A supérieur au pourcentage d'analyte P_B dans les particules de type B. De plus, la masse volumique moyenne d des particules diffère des masses volumiques d_A et d_B de ces constituants. Pour trouver le nombre de particules et donc la masse qu'il faut prélever pour avoir un échantillon qui ait un pourcentage moyen en principe actif P avec un écart-type relatif σ_r, on modifie l'équation 8-4 pour tenir compte de ces conditions :

$$N = p(1-p)\left(\frac{d_A d_B}{d^2}\right)^2\left(\frac{P_A - P_B}{\sigma_r P}\right)^2 \tag{8-5}$$

D'après cette équation, on voit que l'exactitude s'obtient au prix de la taille de l'échantillon requis, à cause de la relation en $1/\sigma_r^2$ entre le nombre de particules à prélever et l'écart-type désiré. En outre, on voit que le nombre de particules augmente si le pourcentage moyen P de principe actif diminue.

Le degré d'hétérogénéité, mesuré par $P_A - P_B$, exerce une grande influence sur le nombre de particules requis puisque N est proportionnel au carré de la différence de composition des deux constituants du mélange.

On peut transformer l'équation 8-5 pour calculer σ_r, l'écart-type relatif de l'échantillonnage.

$$\sigma_r = \frac{|P_A - P_B|}{P} \times \frac{d_A d_B}{d^2}\sqrt{\frac{p(1-p)}{N}} \tag{8-6}$$

Si l'on fait l'hypothèse que la masse de l'échantillon m est proportionnelle au nombre de particules et que les autres grandeurs dans l'équation 8-6 sont constantes, le produit de m par σ_r doit être constant. Cette constante K_s est appelée la constante d'échantillonnage d'Ingamells.[6] Dès lors,

$$K_s = m \times (\sigma_r \times 100\%)^2 \tag{8-7}$$

où le terme $\sigma_r \times 100\%$ est l'écart-type relatif exprimé en pourcentage. Ainsi, lorsque $\sigma_r = 0{,}01$, $\sigma_r \times 100\% = 1\%$ et K_s est exactement égal à m. On peut donc interpréter la constante d'échantillonnage K_s comme la masse minimale d'échantillon requise pour réduire l'incertitude d'échantillonnage à 1%.

Lorsqu'on doit définir la masse de l'échantillon brut d'un matériau solide, le problème est habituellement encore plus difficile que dans cet exemple, car la plupart des matériaux contiennent plus de deux constituants et présentent une distribution de tailles particulaires. Dans la plupart des cas, on peut résoudre le premier de ces problèmes en divisant l'échantillon en un système imaginaire à deux constituants. Ainsi, pour un mélange complexe réel, un constituant peut regrouper toutes les particules contenant l'analyte, et l'autre tous les autres composés qui ne contiennent que peu ou pas d'analyte. Après avoir attribué des masses volumiques et des pourcentages en analyte moyens aux deux parties, on traite le système comme s'il ne contenait que deux constituants.

Dans le cas d'un mélange à plusieurs constituants, on simplifie le problème que pose la définition de la masse de l'échantillon brut en supposant que l'échantillon est le mélange hypothétique de deux constituants.

[6] C. O. Ingamells et P. Switzer, *Talanta*, **1973**, *20*, 547-568, **DOI**: 10.1016/0039-9140(73)80135-3.

On peut traiter le problème de la dispersion des tailles particulaires en calculant le nombre de particules qui seraient nécessaires si l'échantillon était constitué de particules d'une seule taille. On détermine ensuite la masse de l'échantillon brut en tenant compte de la distribution des tailles particulaires. Une autre approche consiste à calculer la masse nécessaire en admettant que toutes les particules ont la même taille que la plus grosse. Cependant, cette méthode n'est pas très efficace, car elle conduit à prélever une masse généralement trop élevée. Benedetti-Pichler propose d'autres méthodes pour calculer la masse d'un échantillon brut.[7]

Une conclusion intéressante de l'équation 8-5 est que le nombre de particules que doit contenir l'échantillon brut est indépendant des dimensions particulaires. Bien entendu, la masse de l'échantillon augmente linéairement avec le volume (ou avec le cube du diamètre particulaire), de sorte que la réduction du diamètre particulaire d'un matériau donné a un effet important sur la masse requise pour constituer l'échantillon brut.

Il faut disposer d'un grand nombre d'informations sur une substance pour utiliser l'équation 8-5. Toutefois, on peut souvent faire une estimation raisonnable des différents paramètres de l'équation en se basant sur une analyse qualitative de la substance, son inspection visuelle et des informations tirées de la littérature sur des substances d'origine similaire. On peut également avoir besoin de mesures approximatives de la masse volumique des différents constituants de l'échantillon.

EXEMPLE 8-1

Le matériau de remplissage d'une colonne chromatographique est constitué d'un mélange de deux types de particules. On admet que, dans le lot constituant l'échantillon, les particules sont approximativement sphériques avec un rayon moyen d'environ 0,5 mm. Environ 20% des particules sont roses et contiennent approximativement 30% en masse d'une phase stationnaire polymérique attachée (analyte). Les particules roses ont une masse volumique de 0,48 g/cm^3 ; les autres particules ont une masse volumique d'environ 0,24 g/cm^3 et ne contiennent que peu ou pas de phase stationnaire polymérique. Quelle masse de matériau doit contenir l'échantillon brut afin que l'incertitude relative d'échantillonnage soit inférieure à 0,5% ?

Solution

On calcule d'abord les valeurs moyennes de la masse volumique et du pourcentage en polymère :

$$d = 0{,}20 \times 0{,}48 + 0{,}80 \times 0{,}24 = 0{,}288 \text{ g/cm}^3$$

$$P = \frac{(0{,}20 \times 0{,}48 \times 0{,}30) \text{ g polymère/cm}^3}{0{,}288 \text{ g échantillon/cm}^3} \times 100\% = 10\%$$

Ensuite, en portant ces valeurs dans l'équation 8-5, on obtient

$$N = 0{,}20(1-0{,}20)\left[\frac{0{,}48 \times 0{,}24}{(0{,}288)^2}\right]^2 \left(\frac{30-0}{0{,}005 \times 10{,}0}\right)^2$$

$$= 1{,}11 \cdot 10^5 \text{ particules nécessaires}$$

$$\text{masse de l'échantillon} = 1{,}11 \cdot 10^5 \text{ particules} \times \frac{4}{3}\pi(0{,}05)^3 \frac{\text{cm}^3}{\text{particule}} \times \frac{0{,}288 \text{ g}}{\text{cm}^3}$$

$$= 16{,}7 \text{ g}$$

[7] A. A. Benedetti-Pichler, dans *Physical Methods in Chemical Analysis,* W. G. Berl, ed., New York : Academic Press, 1956, vol. 3, p. 192.

Échantillonnage de mélanges homogènes de liquides et de gaz

Les liquides et les gaz bien mélangés ne nécessitent qu'un très petit échantillon parce qu'ils sont homogènes jusqu'au niveau moléculaire.

Pour les solutions ou les gaz, l'échantillon brut peut être relativement petit puisque les inhomogénéités ne se produisent habituellement qu'au niveau moléculaire, et que même de petits volumes d'échantillon contiennent beaucoup plus de particules que le nombre calculé par l'équation 8-5. Lorsque c'est possible, le liquide ou le gaz à analyser doit être bien agité avant l'échantillonnage afin d'assurer l'homogénéité de l'échantillon brut. Avec de grands volumes de solution, le mélange peut être impossible ; le mieux est alors de prélever plusieurs portions du réservoir à l'aide d'un échantillonneur, un récipient qui peut être ouvert et rempli à n'importe quel endroit de la solution. Ce type d'échantillonnage est important, notamment pour le dosage des constituants de liquides exposés à l'atmosphère. Ainsi, la teneur en oxygène de l'eau d'un lac peut varier d'un facteur de plus de 1000 sur une différence de profondeur de quelques mètres.

Ces dernières années, avec l'apparition des senseurs portables, il est devenu courant d'amener le laboratoire à l'échantillon plutôt que l'échantillon au laboratoire. Toutefois, la plupart des senseurs ne mesurent que des concentrations locales et ne font pas de moyenne, ni ne détectent des concentrations très faibles.

Lors de contrôles de procédés et d'autres applications, on prélève des échantillons de liquides lors de leur écoulement dans des tuyaux, en veillant à ce que l'échantillon prélevé représente une fraction constante du flux total et que toutes les parties du courant soient échantillonnées.

On peut échantillonner des gaz de diverses manières. Dans certains cas, on ouvre simplement un sac d'échantillonnage et on le remplit de gaz. Dans d'autres cas, les gaz peuvent être piégés dans un liquide ou adsorbés à la surface d'un solide.

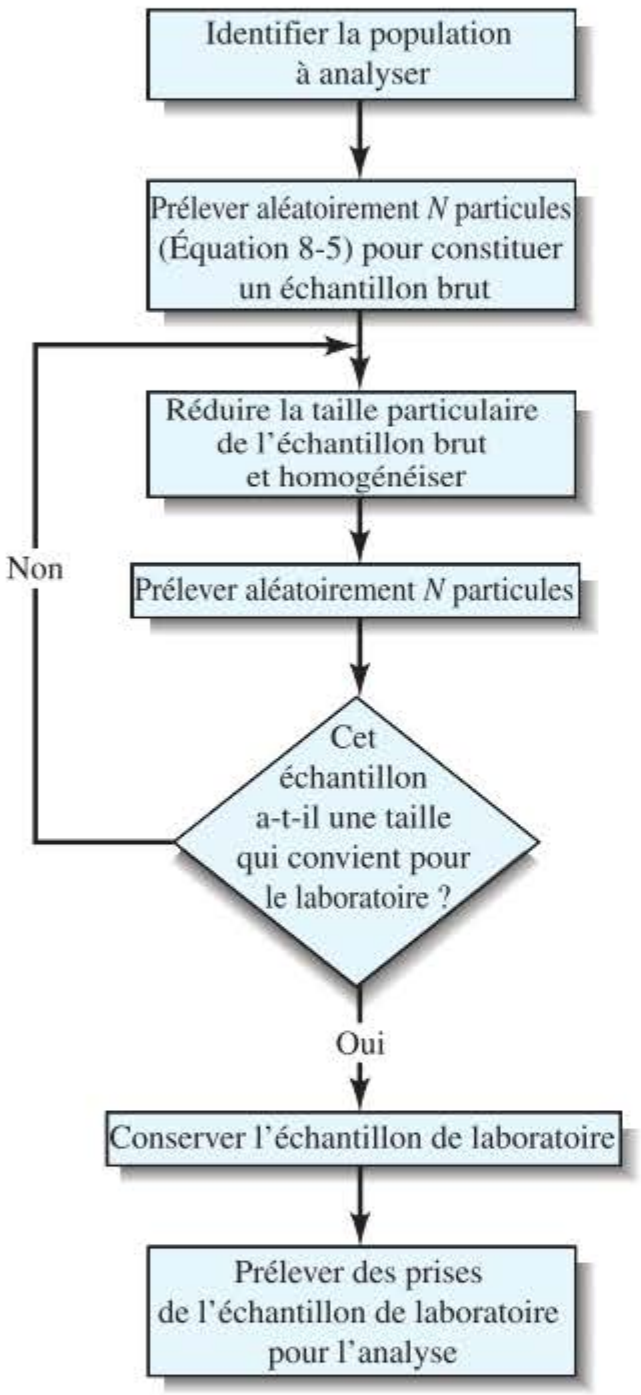


Figure 8-6 Étapes de l'échantillonnage d'un solide particulaire.

Échantillonnage des solides particulaires

Il est souvent difficile de prélever un échantillon aléatoire d'un matériau particulaire volumineux. La meilleure manière est d'opérer pendant le transfert du matériau. On a conçu des dispositifs mécaniques pour traiter de nombreux types de matières particulaires. Les détails d'échantillonnage de ces matériaux dépassent le cadre de cet ouvrage.

Échantillonnage des métaux et des alliages

On obtient des échantillons de métaux et d'alliages par sciage, fraisage ou forage. En général, on ne peut pas admettre que les copeaux du métal prélevés de la surface soient représentatifs du volume entier, il faut donc échantillonner aussi l'intérieur du matériau solide. Pour certains matériaux, on peut obtenir un échantillon représentatif en tronçonnant la pièce à intervalles irréguliers et en prélevant la limaille comme échantillon. On peut aussi effectuer des forages à divers endroits choisis au hasard et recueillir les copeaux ; le foret doit traverser entièrement le bloc ou être arrêté à mi-profondeur à partir de faces opposées. Les copeaux peuvent alors être fragmentés et mélangés ou fondus ensemble dans un creuset spécial en graphite. On peut ensuite souvent obtenir un échantillon granulaire en versant le métal fondu dans de l'eau distillée.

8B-4 Préparation d'un échantillon de laboratoire

L'échantillon de laboratoire doit contenir le même nombre de particules solides que l'échantillon brut.

Dans le cas des solides hétérogènes, l'échantillon brut peut peser quelques kilogrammes, voire plus, aussi est-il nécessaire de le réduire en un échantillon de laboratoire finement divisé et homogène, pesant au maximum une centaine de grammes. Comme le montre la **figure 8-6**, ce processus comporte un cycle de manipulations qui consistent à broyer, piler, tamiser, mélanger et diviser (souvent en deux) l'échantillon pour réduire sa masse. Lors de chaque division, on conserve une masse d'échantillon qui contient le nombre de particules calculé à l'aide de l'équation 8-5.

EXEMPLE 8-2

Il faut échantillonner une cargaison de minerai de plomb contenant de la galène (≈ 70% Pb) et d'autres particules qui ne contiennent que peu ou pas de plomb. À partir des masses volumiques (galène = 7,6 g/cm^3, autres particules = 3,5 g/cm^3, moyenne = 3,7 g/cm^3) et du pourcentage approximatif en plomb, l'équation 8-5 indique qu'il faut $8{,}45 \cdot 10^5$ particules pour que l'erreur relative d'échantillonnage soit inférieure à 0,5%. Les particules supposées sphériques ont un rayon de 5 mm. Un calcul de la masse requise, semblable à celui de l'exemple 8-1, montre que l'échantillon brut devrait peser environ $1{,}6 \cdot 10^6$ g (1,6 tonne). On désire réduire cet échantillon brut à un échantillon de laboratoire qui pèse environ 100 grammes. Comment peut-on faire ?

Solution

L'échantillon de laboratoire doit contenir le même nombre de particules que l'échantillon brut, soit $8{,}45 \cdot 10^5$. La masse moyenne de chaque particule, m_{moy}, vaut donc

$$m_{moy} = \frac{100\ \text{g}}{8{,}45 \cdot 10^5\ \text{particules}} = 1{,}18 \cdot 10^{-4}\ \text{g/particule}$$

La masse moyenne d'une particule dépend de son rayon selon l'équation

$$m_{moy} = \frac{4}{3}\pi r^3 \times \frac{3{,}7\,g}{\text{cm}^3}$$

En égalant ces deux relations et en résolvant par rapport à r, on obtient

$$r = \left(1{,}18 \cdot 10^{-4}\,\text{g} \times \frac{3}{4\pi} \times \frac{\text{cm}^3}{3{,}7\,\text{g}}\right)^{1/3} = 1{,}97 \cdot 10^{-2}\ \text{cm ou 0,2 mm}$$

Il faut donc broyer, mélanger et diviser l'échantillon jusqu'à ce que les particules aient un diamètre d'environ 0,4 mm.

On peut trouver plus d'informations concernant les détails de préparation de l'échantillon de laboratoire dans le chapitre 35 et dans la littérature.[8]

8B-5 Nombre d'échantillons de laboratoire

Après avoir préparé les échantillons de laboratoire, il reste à déterminer le nombre d'échantillons qu'il faut prendre pour l'analyse. Si l'on a réduit l'incertitude de mesure à moins du tiers de l'incertitude d'échantillonnage, c'est cette dernière qui limitera la précision de l'analyse. Le nombre dépend évidemment de l'intervalle de confiance que l'on souhaite autour de la valeur moyenne et de l'écart-type relatif de la méthode. Si l'écart-type d'échantillonnage $\sigma_{\acute{e}}$ a été déterminé dans une expérience précédente, on peut utiliser les valeurs de z des tables (voir paragraphe 7A-1).

$$\text{IC pour } \mu = \bar{x} \pm \frac{z\sigma_s}{\sqrt{N}}$$

[8] *Standard Methods of Chemical Analysis*, F. J. Welcher, ed., Princeton, NJ : Van Nostrand, 1963, vol. 2, pt. A, p. 21–55. Une bibliographie détaillée des informations sur l'échantillonnage spécifique a été rassemblée par C. A. Bicking, dans *Treatise on Analytical Chemistry*, 2e éd., I. M. Kolthoff et P. J. Elving, eds., New York : Wiley, 1978, vol. 1, p. 299.

Souvent, on utilise une estimation de $\sigma_{\acute{e}}$ et on doit alors utiliser t au lieu de z (paragraphe 7A-2).

$$\text{IC pour } \mu = \bar{x} \pm \frac{ts_{\acute{e}}}{\sqrt{N}}$$

Le dernier terme de cette équation représente l'incertitude absolue qui peut être tolérée à un degré de confiance donné. Si l'on divise ce terme par la valeur moyenne $\bar{x}$, on peut calculer l'incertitude relative σ_r qui est acceptable à un degré de confiance donné :

$$\sigma_r = \frac{ts_{\acute{e}}}{\bar{x}\sqrt{N}} \tag{8-8}$$

Si l'on résout l'équation 8-8 pour le nombre d'échantillons N, on obtient

$$N = \frac{t^2 s_{\acute{e}}^2}{\bar{x}^2 \sigma_r^2} \tag{8-9}$$

L'utilisation de t au lieu de z dans l'équation 8-9 conduit à la complication que la valeur de t dépend elle-même de N. Toutefois, on peut habituellement résoudre l'équation par itération comme le montre l'exemple 8-3 et obtenir le nombre d'échantillons souhaité.

EXEMPLE 8-3

Le dosage du cuivre dans un échantillon d'eau de mer a donné une valeur moyenne de 77,81 µg/L et un écart-type $s_{\acute{e}}$ de 1,74 µg/L. (Note : on a gardé les chiffres non significatifs ici parce que ces résultats seront utilisés plus loin dans un calcul.) Combien d'échantillons faut-il analyser pour obtenir un écart-type relatif de 1,7% sur des résultats à 95% de degré de confiance ?

Solution

On commence par faire l'hypothèse d'un nombre infini d'échantillons, ce qui donne une valeur de t de 1,96 à 95% de degré de confiance. Puisque $\sigma_r = 0{,}017$, $s_{\acute{e}} = 1{,}74$ et $\bar{x} = 77{,}81$, l'équation 8-9 donne

$$N = \frac{(1{,}96)^2 \times (1{,}74)^2}{(0{,}017)^2 \times (77{,}81)^2} = 6{,}65$$

Si l'on arrondit ce résultat pour 7 échantillons, on trouve que t vaut 2,45 pour 6 degrés de liberté. En utilisant cette valeur de t, on peut ensuite calculer une seconde valeur de N qui est 10,38. Si l'on utilise 9 degrés de liberté et $t = 2{,}26$, la valeur suivante est $N = 8{,}84$. Les itérations convergent vers une valeur de N d'environ 9. Notez que c'est une bonne stratégie de réduire l'incertitude d'échantillonnage pour qu'on ait besoin de moins d'échantillons.

8C TRAITEMENT AUTOMATISÉ DES ÉCHANTILLONS

Le traitement automatisé des échantillons peut conduire à un meilleur rendement (plus d'analyses par unité de temps), une meilleure fiabilité et un coût plus faible que le traitement manuel des échantillons.

Après avoir préparé l'échantillon brut et choisi le nombre d'échantillons et de prises, le processus d'échantillonnage commence (voir figure 1-2). À cause de leur fiabilité et de leur rapport qualité-prix, de nombreux laboratoires font appel à des méthodes de traitement automatisé des échantillons. Parfois, on n'utilise le traitement automatisé des échantillons que pour quelques opérations spécifiques, comme la dissolution de l'échantillon et l'élimination des interférences. Dans d'autres cas, toutes les autres étapes de la procédure analytique sont automatisées. On décrit ici deux méthodes différentes

de traitement automatisé des échantillons : la **méthode** par **lots**, ou **discontinue**, et la **méthode en flux continu**.

Les méthodes discontinues

Les appareils automatisés qui traitent les échantillons de manière discontinue imitent souvent les opérations que l'on effectuerait manuellement. On utilise des robots de laboratoire pour traiter des échantillons lorsque cela pourrait être dangereux pour les humains ou dans le cas d'un grand nombre d'étapes de routine. De petits robots de laboratoire sont disponibles dans le commerce depuis le milieu des années 80.[9] Le système robotique est contrôlé par un ordinateur programmé par l'utilisateur. On peut utiliser les robots de laboratoire pour diluer, filtrer, séparer, broyer, centrifuger, homogénéiser, extraire et traiter des échantillons par des réactifs. On peut aussi les programmer pour chauffer et agiter des échantillons, ajouter des volumes définis de liquides, injecter des échantillons dans des colonnes chromatographiques, peser des échantillons et les transférer vers l'instrument de mesure approprié.

Quelques systèmes discontinus n'automatisent que l'étape de mesure ou quelques étapes chimiques et l'étape de mesure. On utilise depuis longtemps des analyseurs discontinus en chimie clinique et on dispose actuellement d'un grand choix de ces analyseurs. Certains de ces analyseurs sont universels et permettent d'effectuer plusieurs dosages différents, souvent sur une base d'accès aléatoire. D'autres sont destinés à une seule application ou à quelques méthodes spécifiques, comme les dosages du glucose du sang et d'électrolytes du sang.[10]

Les méthodes en flux continu

Dans les méthodes en flux continu, l'échantillon est introduit dans un flux en écoulement où plusieurs opérations peuvent être effectuées avant qu'il soit transporté jusqu'à un détecteur en continu. Ainsi, ces systèmes se comportent comme des analyseurs automatisés, car ils peuvent effectuer non seulement des opérations de traitement de l'échantillon, mais aussi l'étape de mesure finale. Ces opérations de traitement de l'échantillon, comme l'addition de réactifs, la dilution, l'incubation, le mélange, la dialyse, l'extraction et bien d'autres peuvent s'effectuer entre le point d'introduction de l'échantillon et la détection. Il y a deux types de systèmes en flux continu : les analyseurs à flux segmenté et les analyseurs à injection en flux continu.

Les deux types d'analyseurs en flux continu sont les analyseurs à flux segmenté et les analyseurs à injection en flux continu.

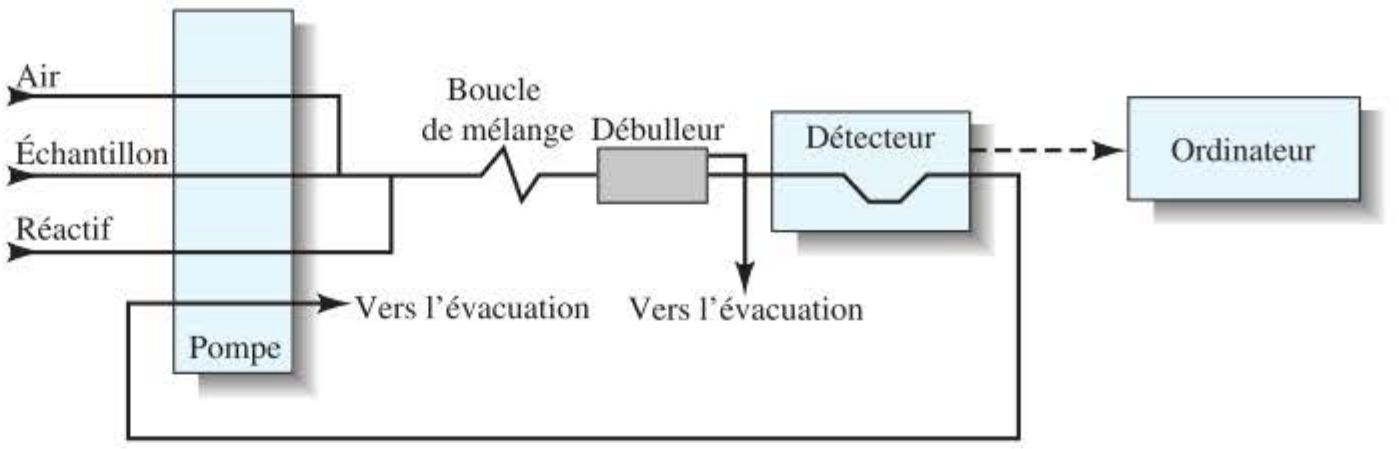
L'analyseur à flux segmenté divise l'échantillon en segments discontinus séparés par des bulles de gaz, comme le montre la **figure 8-7a**. Comme le montre la **figure 8-7b**, les bulles de gaz forment des barrières qui empêchent l'échantillon de s'étaler le long du tube suite au processus de dispersion. Les bulles confinent donc l'échantillon et minimisent la contamination croisée entre différents échantillons. Elles améliorent également le mélange entre les échantillons et les réactifs. Les profils de concentration de l'analyte sont représentés sur la **figure 8-7c**. Des échantillons sont introduits dans l'échantillonneur sous forme d'impulsions (à gauche). Il se produit un léger élargissement dû à la dispersion lorsque les échantillons atteignent le détecteur. Ensuite, on utilise le type de signal représenté à droite pour obtenir une information quantitative sur l'analyte. On peut analyser de 30 à 120 échantillons par heure.

La **dispersion** est un phénomène d'élargissement de bande ou de mélange qui résulte du couplage de l'écoulement du fluide avec la diffusion moléculaire. La **diffusion** est un transport de matière dû à un gradient de concentration.

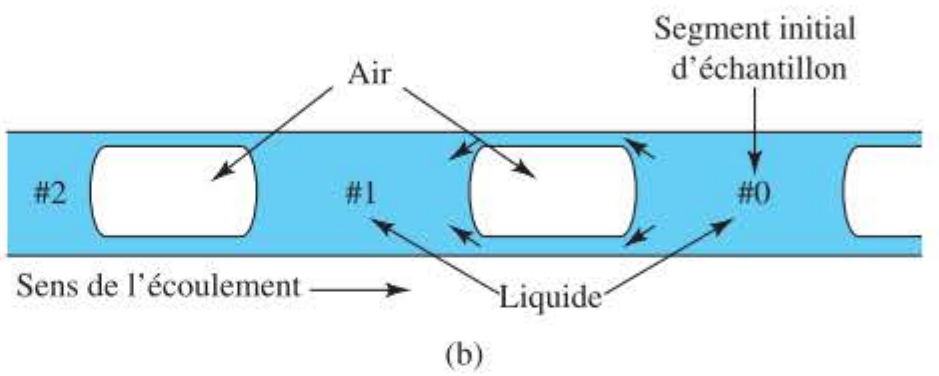
---

[9] Pour une description des robots de laboratoire, voir *Handbook of Clinical Automation, Robotics and Optimization,* G. J. Kost, ed. New York : Wiley, 1996 ; J. R. Strimaltis, *J. Chem. Educ.*, **1989**, *66*, A8, **DOI**: 10.1021/ed066pA8 et **1990**, *67*, A20, **DOI**: 10.1021/ed067pA20 ; W. J. Hurst et J. W. Mortimer, *Laboratory Robotics,* New York : VCH Publishers, 1987.

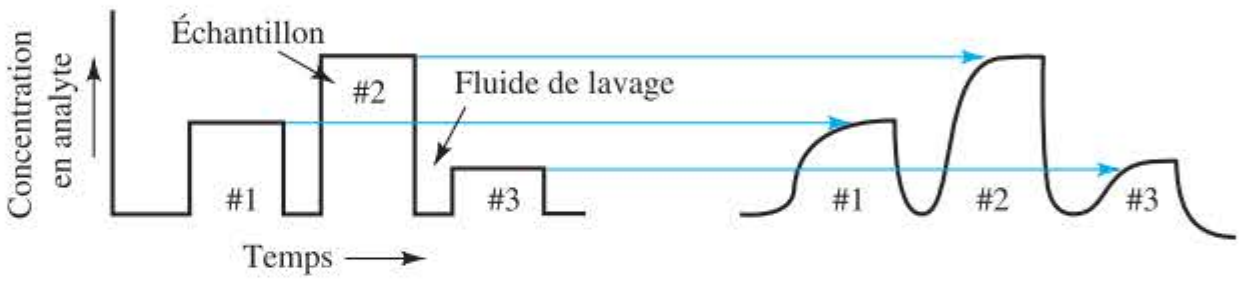
[10] Pour une discussion plus approfondie des analyseurs cliniques discontinus, voir D. A. Skoog, F. J. Holler et S. R. Crouch, *Principles of Instrumental Analysis,* 6e éd., Belmont, CA : Brooks/Cole, 2007, p. 942-947.



(a)



(b)



(c)

Figure 8-7 Analyseur à flux continu segmenté. (a) Les échantillons placés dans des coupelles sont aspirés dans l'échantillonneur et pompés dans le collecteur où ils sont mélangés avec un ou plusieurs réactifs. De l'air est également injecté pour segmenter les échantillons par des bulles. Les bulles sont généralement éliminées par un débulleur avant que le flux n'atteigne le détecteur. L'échantillon segmenté est montré plus en détail en (b). Les bulles minimisent la dispersion de l'échantillon, ce qui pourrait causer un élargissement des zones et une contamination croisée entre différents échantillons. Les profils de concentration de l'analyte au niveau de l'échantillonneur et du détecteur sont montrés en (c). Normalement, l'aire du pic de l'échantillon est liée à la concentration de l'analyte.

L'analyse par injection en flux continu* (FIA) s'est développée plus récemment.[11] Dans la FIA, on injecte des échantillons via une boucle d'échantillonnage dans un fluide en écoulement contenant un ou plusieurs réactifs, comme le montre la **figure 8-8a**. On laisse l'impulsion d'échantillon se disperser de manière contrôlée avant qu'elle n'atteigne le détecteur, comme l'illustre la **figure 8-8b**. L'injection de l'échantillon dans un flux de réactif produit le type de réponse montré à droite. Dans la FIA à zones fusionnées, l'échantillon et le réactif sont tous deux injectés dans des fluides transporteurs et se rejoignent dans un mélangeur en T. Dans les deux types de FIA, normale ou à zones fusionnées, la dispersion de l'échantillon est contrôlée par la taille de l'échantillon, la vitesse du fluide, ainsi que la longueur et le diamètre de la tuyauterie. Il est aussi possible d'interrompre l'écoulement lorsque l'échantillon atteint le détecteur pour permettre de mesurer des profils concentration-temps pour des études cinétiques (voir chapitre 30).

Les systèmes à injection en flux continu peuvent également comprendre plusieurs unités de traitement de l'échantillon, comme des modules d'extraction par solvants, des modules de dialyse, des modules de chauffage et d'autres. Les échantillons peuvent être traités par FIA à des vitesses comprises entre 60 et 300 par heure. Depuis l'introduction de la FIA au milieu des années 70, plusieurs variantes de la FIA normale sont apparues, comme la FIA à flux inverse, l'analyse par injection séquentielle et la technologie du

*N.d.tr. : en anglais : *Flow Injection Analysis*.

[11] Pour plus d'informations sur la FIA, voir J. Ruzicka et E. H. Hansen, *Flow Injection Analysis,* 2e éd. New York : Wiley, 1988 ; M. Valcarel et M. D. Luque de Castro, *Flow Injection Analysis: Principles and Applications.* Chichester, England : Ellis Horwood, 1987 ; B. Karlberg et G. E. Pacey, *Flow Injection Analysis: A Practical Guide.* New York : Elsevier, 1989 ; M. Trojanowicz, *Flow Injection Analysis: Instrumentation and Applications,* River Edge, NJ: World Scientific Publication, 2000 ; E. A. G. Zagarro, C. C. Olivera, A. Townshend et P. J. Worsfold, *Flow Analysis with Spectrophotometric and Luminometric Detection,* Waltham MA: Elsevier, 2012.

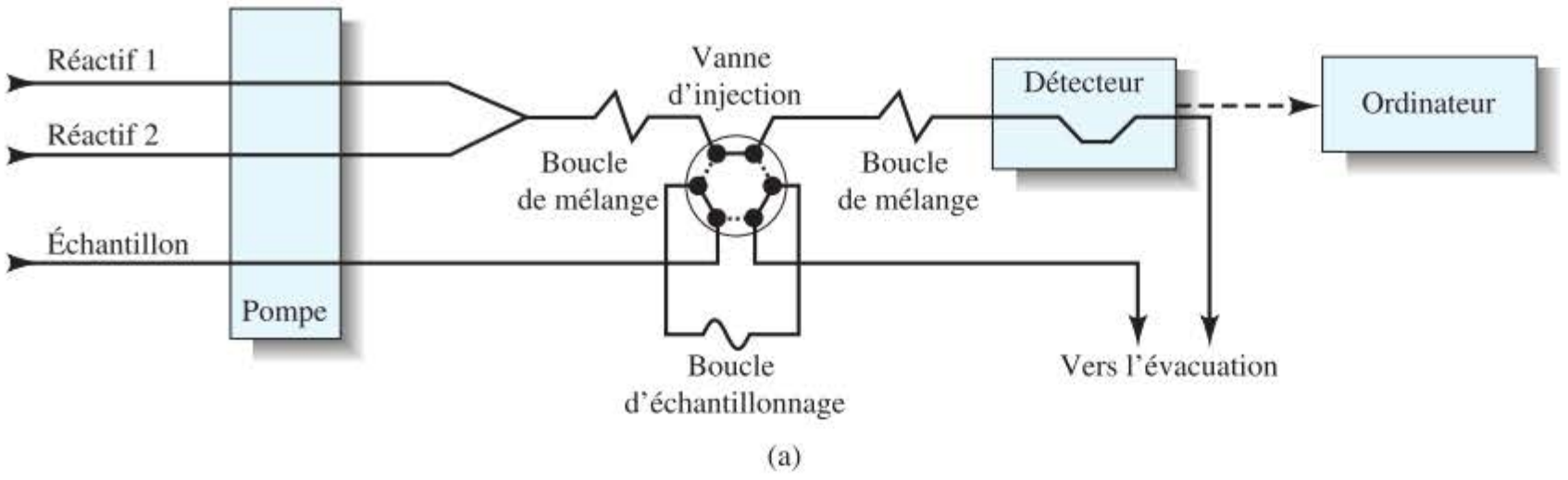


Figure 8-8 Analyseur par injection en flux continu. En (a) l'échantillon est chargé dans la boucle d'échantillonnage d'une vanne d'injection. La vanne, représentée en position de charge, possède également une seconde position d'injection, représentée en pointillés. En position d'injection, le fluide contenant le réactif circule à travers la boucle d'échantillonnage. L'échantillon et le réactif peuvent se mélanger et réagir dans la boucle de mélange avant d'atteindre le détecteur. Dans ce cas, l'impulsion d'échantillon peut se disperser avant d'atteindre le détecteur. (b) Le profil de concentration résultant (réponse du détecteur) dépend du degré de dispersion.

laboratoire-sur-vanne.[12] On a également signalé des systèmes FIA miniaturisés utilisant la microfluidique, souvent appelés des laboratoires sur puce (voir encadré 8-1).

8D L'ÉTALONNAGE

Le processus d'**étalonnage** constitue une partie très importante de toute procédure analytique, car il détermine la relation entre la réponse analytique et la concentration de l'analyte. Cette relation s'établit généralement à l'aide d'**étalons chimiques**. Les étalons peuvent être préparés à partir de réactifs purifiés, si possible, ou étalonnés par des méthodes quantitatives classiques (voir chapitres 12-17). Plus couramment, les étalons utilisés sont préparés indépendamment des solutions d'analyte (méthode de l'étalon externe).

[12] Pour plus d'informations sur les variantes de la FIA, voir D. A. Skoog, F. J. Holler et S. R. Crouch, *Principles of Instrumental Analysis,* 6e éd., Belmont, CA : Brooks/Cole, 2007, p. 939-940.

ENCADRÉ 8-1

Laboratoire sur puce

Le développement de systèmes microfluidiques dans lesquels les opérations sont miniaturisées à l'échelle d'un circuit intégré ont permis de fabriquer un **laboratoire sur puce** complet ou **microsystème d'analyse totale** (μTAS*).[13] La miniaturisation d'opérations de laboratoire à l'échelle d'une puce promet de réduire les coûts d'analyse en réduisant la consommation de réactifs et la production de déchets, en automatisant les procédures et en augmentant le nombre d'analyses par jour. Il y a eu plusieurs approches de mise en œuvre du lab-sur-puce. La plus réussie utilise la technologie de photolithographie utilisée pour la fabrication de circuits électroniques intégrés. Cette technologie est employée pour produire les vannes, les systèmes de propulsion et les chambres à réaction nécessaires pour les analyses chimiques. Le développement de dispositifs microfluidiques constitue un domaine de recherche active pour des scientifiques et des ingénieurs au sein de laboratoires académiques et industriels.[14]

Au début, les canaux et les mélangeurs microfluidiques furent couplés à des valves et à systèmes de propulsion de fluides traditionnels, de taille macroscopique. La miniaturisation des canaux apparaissait prometteuse, mais on n'atteignit pas les avantages d'une faible consommation de réactifs et d'une automatisation complète. Cependant, dans des développements les plus récents, on a utilisé des systèmes monolithiques qui intègrent les systèmes de propulsion, les mélangeurs, les canaux et les valves dans une seule structure.[15]

On a étudié plusieurs systèmes de propulsion des fluides pour les systèmes microfluidiques, notamment l'électro-osmose (voir chapitre 34), les micropompes mécaniques et les hydrogels qui imitent les muscles humains. On a mis en œuvre des techniques d'injection de flux ainsi que des méthodes de séparation comme la chromatographie en phase liquide (chapitre 33), l'électrophorèse capillaire et la chromatographie électrocinétique capillaire (chapitre 34). La figure 8E-1 montre l'agencement d'une microstructure utilisée pour la FIA. L'unité monolithique est constituée de deux couches de polydiméthylsiloxane (PDMS) liées l'une à l'autre. Les canaux ont une largeur de 100 μm et une hauteur de 10 μm. L'ensemble du dispositif mesure à peine 2,0 cm sur 2,0 cm. Un couvercle en verre permet d'imager les canaux par microscopie de fluorescence induite par un laser à l'argon.

Plusieurs fournisseurs d'appareillage disposent actuellement de laboratoires sur puce. Un de ces analyseurs permet de doser l'ADN, l'ARN, des protéines et des cellules. Un autre dispositif microfluidique commercial est utilisé pour la chromatographie liquide en nanoflux et peut être connecté à un système de détection par spectrométrie de masse à spray électronique (voir chapitre 29). On a conçu des analyseurs de type laboratoire sur puce pour le dépistage de médicaments, le séquençage d'ADN et la détection de formes de vie sur Terre, sur Mars et sur d'autres planètes. Plus la technologie s'affine, plus ces dispositifs devraient croître en importance.

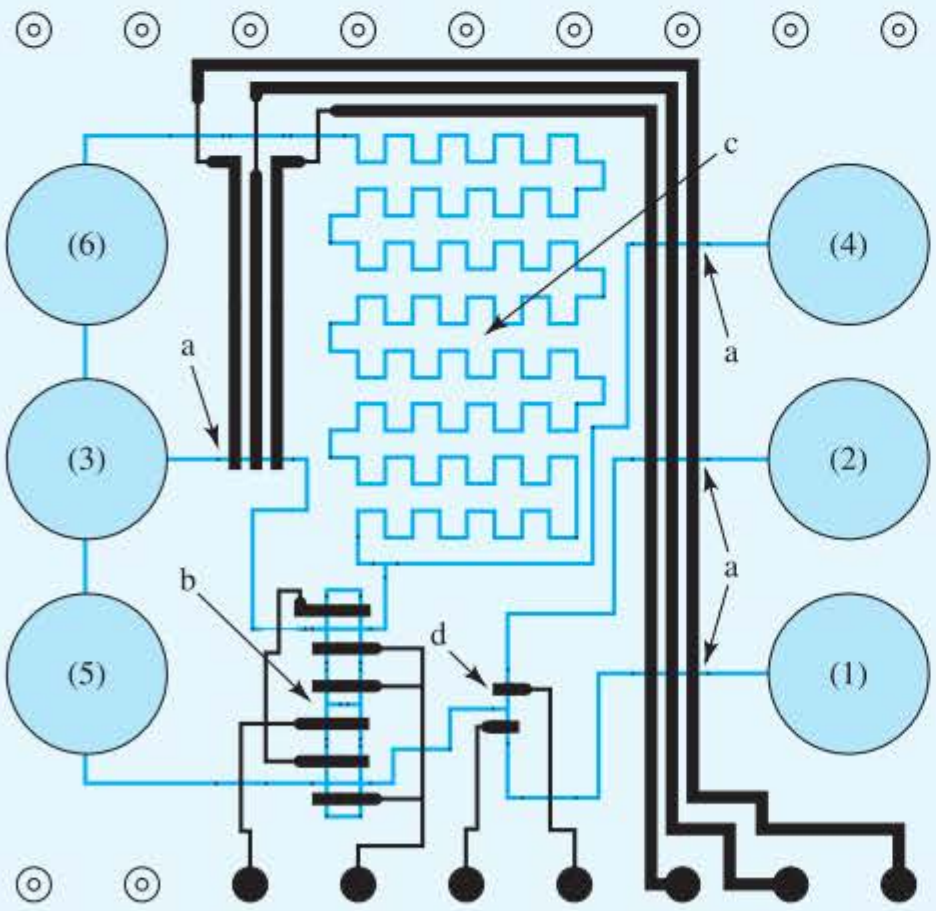


Figure 8E-1 Agencement d'une microstructure utilisée pour la FIA. Les canaux microfluidiques sont en bleu, alors que les canaux de contrôle (pompes et valves) sont en noir. Les différents composants sont la pompe péristaltique (a), la valve d'injection (b), la chambre de mélange/réaction (c) et le sélecteur d'échantillon (d). Les cercles bleus représentent les réservoirs de fluides. Les numéros (1) et (2) sont des échantillons, (3) est le fluide porteur, (4) le réactif, (5) et (6) les réservoirs d'évacuation. L'ensemble de la structure mesure 2,0 cm sur 2,0 cm. (Reproduit et adapté avec l'autorisation de A. M. Leach, A. R. Wheeler et R. N. Zare, *Anal. Chem.*, **2003**, *75*, 967, Copyright 2003 American Chemical Society.)

---

*N.d.tr. : en anglais : *miniaturized total chemical analysis system*.

[13] Pour des revues de ces systèmes, voir P. S. Dittrich, K. Tachikawa et A. Manz, *Anal. Chem.*, **2006**, *78*, 3887, **DOI**: 10.1021/ac0605602 ; T. Vilkner, D. Janasek et A. Manz, *Anal. Chem.*, **2004**, *76*, 3373, **DOI**: 10.1021/ac040063q ; D. R. Reyes, D. Iossifidis, P. A. Auroux et A. Manz, **2002**, *74*, 2623, **DOI**: 10.1021/ac0202435 ; P. A. Auroux, D. Iossifidis, D. R. Reyes et A. Manz, **2002**, *74*, 2637, **DOI**: 10.1021/ac020239t.

[14] Voir N. A. Polson et M. A. Hayes, *Anal. Chem.*, **2001**, *73*, 313A, **DOI**: 10.1021/ac0124585.

[15] A. M. Leach, A. R. Wheeler et R. N. Zare, *Anal. Chem.*, **2003**, *75*, 967, **DOI**: 10.1021/ac026112l.

Dans le cas de la mort des cerfs de l'encadré 1-1, la concentration en arsenic a été déterminée en étalonnant l'échelle d'absorbance d'un spectrophotomètre avec des solutions d'arsenic de concentration connue. Dans certains cas, la matrice de l'échantillon contient des constituants dits **concomitants**, dont on essaie de diminuer les interférences soit en utilisant des étalons ajoutés directement dans la solution d'analyte (méthode de l'étalon interne ou méthode des additions connues), soit par modification ou reproduction de la matrice. Presque toutes les méthodes analytiques nécessitent un type d'étalonnage avec des étalons chimiques. Les méthodes gravimétriques (voir chapitre 12) et quelques méthodes coulométriques (voir chapitre 22) sont parmi les quelques méthodes **absolues** qui ne se basent pas sur un étalonnage avec des étalons chimiques. Plusieurs types de procédures d'étalonnage sont décrits dans ce paragraphe.

8D-1 Comparaison avec des étalons

On décrit ici deux types de méthodes de comparaison : la technique de comparaison directe et la procédure de titrage.

La comparaison directe

Certaines procédures analytiques comparent une propriété de l'analyte (ou le produit d'une réaction avec l'analyte) avec un étalon tel que la propriété à mesurer corresponde à celle de l'étalon. Par exemple, dans les premiers colorimètres, la couleur résultant d'une réaction chimique de l'analyte était comparée à la couleur obtenue en remplaçant l'analyte par un étalon dans la même réaction. En modifiant la concentration de l'étalon par dilution, par exemple, il était possible d'obtenir une correspondance de couleur pratiquement exacte. La concentration de l'analyte était alors égale à la concentration de l'étalon dilué. On appelle cette procédure une **comparaison nulle**.[16]

Dans certains appareils récents, on utilise une variante de cette procédure pour déterminer si une concentration en analyte est supérieure ou inférieure à un seuil donné. L'encadré 8-2 donne un exemple d'utilisation d'un tel **comparateur** pour déterminer si le taux d'aflatoxine dans un échantillon dépasse le niveau de toxicité. La concentration exacte en aflatoxine n'est pas nécessaire ; seule importe une indication que le seuil a été dépassé. On peut aussi déterminer la concentration approximative de l'analyte en comparant la couleur d'une solution inconnue avec celles de plusieurs étalons.

ENCADRÉ 8-2

Une méthode de comparaison pour les aflatoxines[17]

Les aflatoxines sont des cancérigènes potentiels produits par certaines moisissures que l'on peut trouver sur le maïs, les cacahuètes et d'autres aliments. Elles sont incolores, inodores et insipides. La toxicité des aflatoxines a été dévoilée par les retombées de la mort de centaines de dindes en Angleterre en 1960. On peut les détecter par un dosage compétitif avec immunoabsorbant lié à une enzyme (voir encadré 11-2).

Dans la méthode de comparaison, des anticorps spécifiques à l'aflatoxine sont déposés sur le fond d'une plaque microtitre, un support en plastique qui contient des rangées de cupules, comme le montre la figure 8E-2. L'aflatoxine joue le rôle d'antigène. Lors de l'analyse, une réaction enzymatique induit la formation d'un produit bleu. Plus la concentration en aflatoxine dans l'échantillon augmente, plus l'intensité de la couleur

[16] Voir, par exemple, H. V. Malmstadt et J. D. Winefordner, *Anal. Chim. Acta*, **1960**, *20*, 283, **DOI**: 10.1016/0003-2670(59)80066-0 ; L. Ramaley et C. G. Enke, *Anal. Chem.*, **1965**, *37*, 1073, **DOI**: 10.1021/ac60227a041.

[17] P. R. Kraus, A. P. Wade, S. R. Crouch, J. F. Holland et B. M. Miller, *Anal. Chem.*, **1988**, *60*, 1387, **DOI**: 10.1021/ac00165a007.

bleue diminue. L'appareil de mesure de la couleur est le comparateur à fibre optique montré sur la figure 8E-3. Dans ce cas, l'appareil compare l'intensité de la couleur de l'échantillon avec celle d'une solution de référence et indique si le taux d'aflatoxine dépasse le seuil. Dans une autre méthode, on place une série d'étalons de concentrations croissantes dans le support de cupules. La concentration en aflatoxine de l'échantillon se trouve donc entre celles des deux étalons qui sont légèrement plus et légèrement moins concentrés que l'analyte, comme l'indiquent les diodes luminescentes (LED) indicatrices verte et rouge.

Courtesy of Thermo Fisher Scientific Inc

Figure 8E-2 Plaques microtitre. Plusieurs tailles et configurations différentes sont disponibles sur le marché. La plupart contiennent des barrettes de 24 ou 96 cupules. Certaines sont en bandes ou peuvent être découpées en bandes.

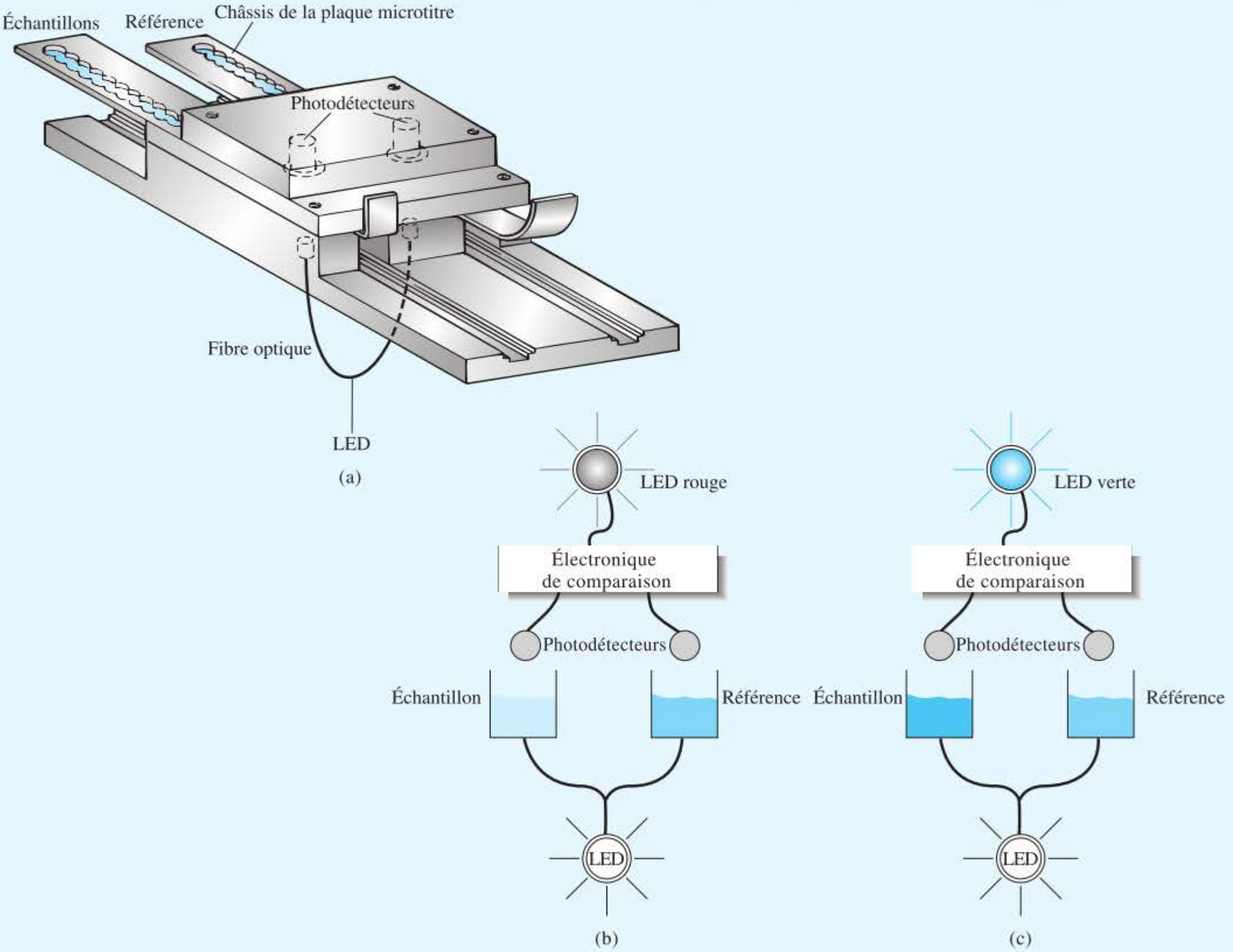


Figure 8E-3 Comparateur optique. (a) Une fibre optique qui se sépare en deux branches transmet la lumière d'une diode luminescente (LED) à travers les cupules contenant les échantillons et les étalons dans un support de plaque microtitre. En mode comparaison, un étalon contenant de l'analyte (aflatoxine) au seuil de toxicité est déposé dans une des cupules de référence de la plaque. Les échantillons contenant des quantités inconnues d'analyte sont déposés sur la même plaque. Si l'échantillon contient plus d'aflatoxine que l'étalon (b), la cupule d'échantillon absorbe moins de lumière à 650 nm que la cupule d'étalon. Un circuit électronique allume une LED rouge pour indiquer une quantité dangereuse d'aflatoxine. Si l'échantillon contient moins d'aflatoxine que l'étalon (c), une LED verte s'allume (notez que plus d'aflatoxine signifie une couleur moins intense).

Les titrages

Les titrages sont parmi les plus exactes de toutes les procédures analytiques. Dans un titrage, l'analyte réagit avec un réactif de concentration connue (le titrant) au cours d'une réaction de stœchiométrie connue. En général, on ajoute une quantité de titrant jusqu'à l'équivalence chimique qui peut être indiquée par le changement de couleur d'un indicateur chimique ou par la modification de la réponse d'un appareil. La quantité de réactif étalon nécessaire pour atteindre l'équivalence chimique peut être reliée à la quantité d'analyte présent via la stœchiométrie. Le titrage est donc un type de comparaison chimique.

Par exemple, lors du titrage de l'acide fort HCl par la base forte NaOH, on utilise une solution étalon de NaOH pour déterminer la quantité de HCl présent. La réaction est

$$HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O$$

On ajoute la solution étalon de NaOH à l'aide d'une burette jusqu'à ce qu'un indicateur comme la phénolphtaléine change de couleur. À ce point, appelé le **point de fin de titrage**, le nombre de moles de NaOH ajouté est égal au nombre de moles de HCl présent initialement.

Le titrage est une procédure très générale qui peut s'utiliser pour de nombreux dosages. Les chapitres 13 à 17 étudient de manière approfondie les titrages acido-basiques, les titrages par complexation et les titrages par précipitation. Les titrages basés sur les réactions d'oxydoréduction constituent le sujet du chapitre 19.

8D-2 Étalonnage par étalon externe

Dans un **étalonnage par étalon externe**, on prépare une série de solutions étalons séparément de l'échantillon. On utilise ces étalons pour établir la **fonction d'étalonnage** de l'appareil, que l'on obtient par l'analyse de la réponse de l'appareil en fonction de la concentration connue de l'analyte. Idéalement, on utilise au moins trois solutions étalons dans le processus d'étalonnage, bien que des étalonnages à deux points soient fiables dans certaines analyses de routine.

On peut obtenir la fonction d'étalonnage graphiquement ou sous forme mathématique. En général, on utilise un graphique de la réponse de l'appareil en fonction de concentration connue de l'analyte pour établir une **courbe d'étalonnage**, aussi appelée **courbe de travail**. Il est souvent souhaitable que la courbe d'étalonnage soit linéaire au moins dans la gamme de concentrations de l'analyte. Sur la **figure 8-9**, on voit une courbe d'étalonnage linéaire de l'absorbance en fonction de la concentration en analyte. Pour les méthodes graphiques, on trace une droite à travers les données (représentées par des cercles). La relation linéaire est alors utilisée pour *prédire* la concentration d'une solution inconnue d'analyte qui a ici une absorbance de 0,505. Pour effectuer cette prédiction graphiquement, on trace une droite horizontale à partir de l'absorbance et on trouve la concentration qui y correspond (0,0044 M). On calcule alors la concentration de l'analyte dans l'échantillon initial en appliquant les facteurs de dilution appropriés d'après les étapes de préparation de l'échantillon.

L'analyse de données numériques par ordinateur a largement remplacé les méthodes d'étalonnage graphiques qui s'utilisent rarement aujourd'hui sauf pour la confirmation visuelle de résultats. Les méthodes statistiques, comme la méthode des moindres carrés, s'emploient couramment pour trouver l'équation mathématique décrivant la fonction d'étalonnage. La concentration de l'inconnue est ensuite déterminée à partir de cette fonction d'étalonnage.

La méthode des moindres carrés

La figure 8-9 montre un exemple de courbe d'étalonnage pour le dosage de Ni(II) par réaction avec un excès de thiocyanate pour former l'ion complexe $[Ni(SCN)^+]$.

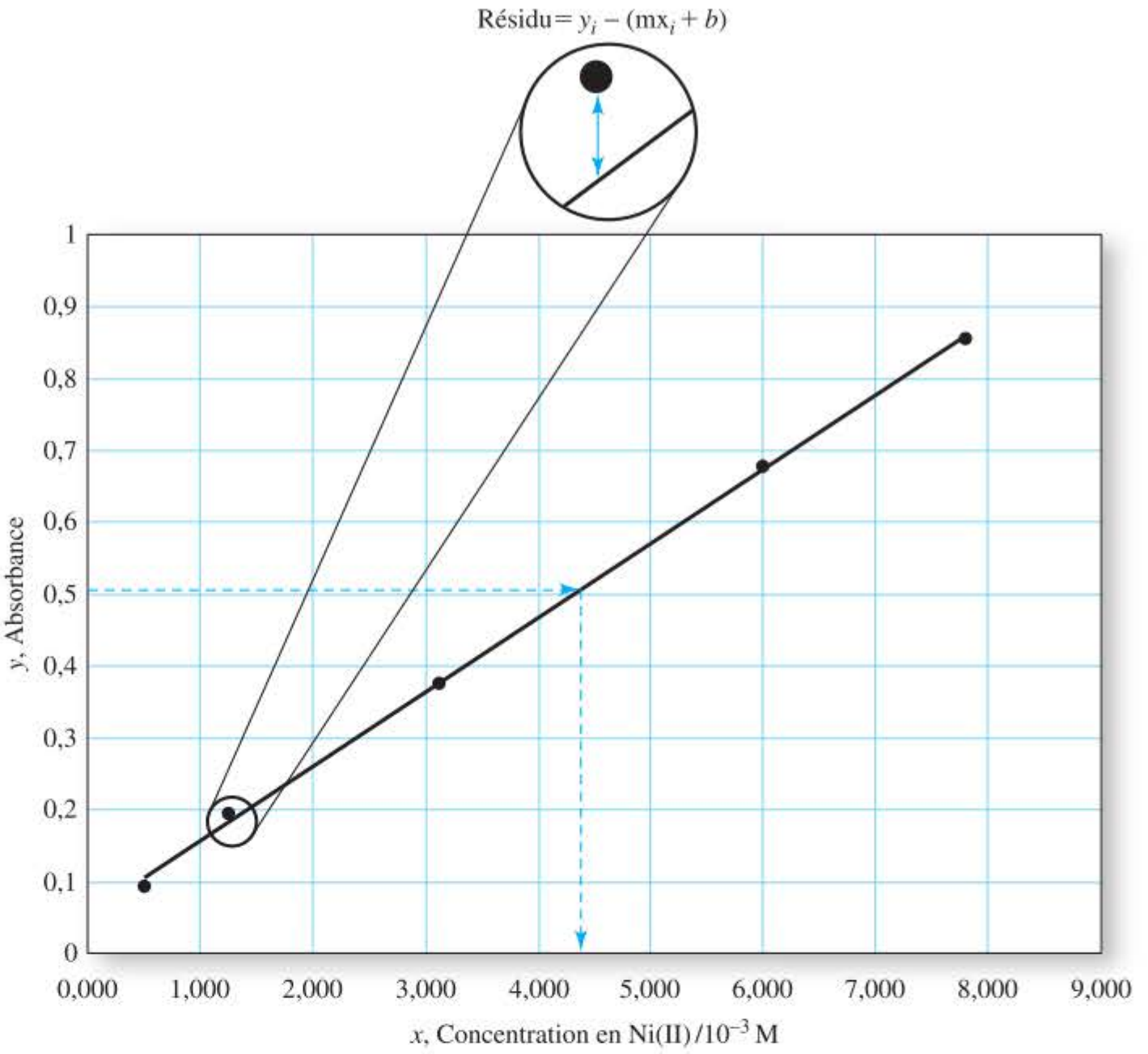


Figure 8-9 Courbe d'étalonnage* de l'absorbance en fonction de la concentration en analyte pour une série d'étalons. Les données des étalons sont représentées par des cercles. La courbe d'étalonnage s'utilise dans l'autre sens pour obtenir la concentration d'une solution inconnue qui a une absorbance de 0,505. L'absorbance est située sur la droite et la concentration correspondant à cette absorbance est obtenue par extrapolation sur l'axe x (pointillés). Les résidus sont les distances sur l'axe y entre les données et la droite théorique comme on le montre dans l'encart.

*N.d.tr. : théoriquement, cette droite devrait passer par le point (0,0) en accord avec la loi de Beer.

L'ordonnée, l'absorbance, est la variable dépendante alors que l'abscisse, la concentration en Ni(II), est la variable indépendante. Comme cela est habituel et généralement souhaitable, le graphique est pratiquement linéaire. Notez cependant que, en raison des erreurs indéterminées dans la procédure de mesure, tous les points ne se situent pas exactement sur la droite. L'expérimentateur doit donc essayer de tracer la « meilleure » droite compatible avec ces points. L'**analyse de régression** permet d'obtenir cette droite objectivement et aussi de calculer les incertitudes associées à son utilisation ultérieure. On ne considère ici que la **méthode des moindres carrés** pour des données à deux dimensions.

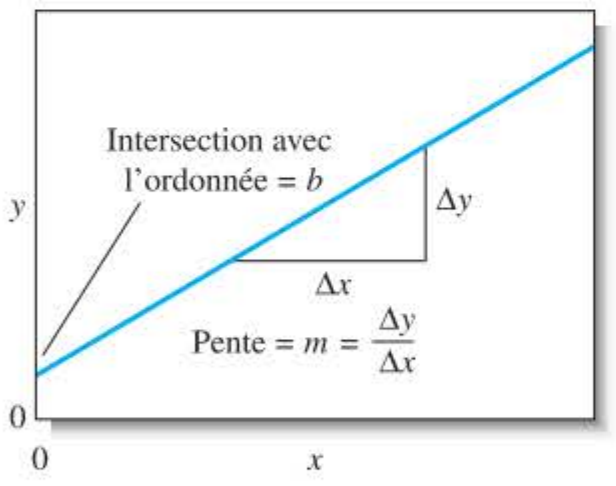


Figure 8-10 L'ordonnée à l'origine et la pente d'une droite.

Hypothèses de la méthode des moindres carrés L'utilisation de la méthode des moindres carrés repose sur deux hypothèses. La première suppose qu'il y a vraiment une relation linéaire entre y, la réponse mesurée (l'absorbance dans la figure 8-9), et x, la concentration de l'analyte étalon. La relation mathématique décrivant cette hypothèse est appelée le **modèle de régression** et peut être représentée par

$$y = mx + b$$

où b est l'ordonnée à l'origine (la valeur de y lorsque x est égal à zéro) et m est la pente de la droite (voir **figure 8-10**). On fait aussi l'hypothèse que tout écart des points individuels à la droite résulte d'erreurs de *mesure*, autrement dit, on suppose qu'il n'y a aucune erreur sur les valeurs de x des points (concentrations). Ces deux hypothèses sont valables pour beaucoup de méthodes analytiques, mais il faut garder à l'esprit que s'il y a une incertitude significative sur les données x, la simple analyse linéaire des moindres carrés peut ne pas donner la meilleure droite. Dans ce cas, une **analyse de corrélation** plus complexe peut être nécessaire. De plus, une simple analyse des moindres carrés peut ne pas convenir lorsque les incertitudes sur les valeurs de y varient de manière

L'analyse linéaire des moindres carrés fait l'hypothèse d'une relation linéaire entre la réponse y et la variable indépendante x. De plus, on admet qu'il n'y a pas d'erreur sur les valeurs de x.

significative avec x. Dans ce cas, il peut être nécessaire d'appliquer des pondérations différentes aux points et d'effectuer une **analyse pondérée des moindres carrés**.

En cas d'incertitude sur les valeurs de x, une simple analyse des moindres carrés peut ne pas donner la meilleurs droite. Il est préférable d'utiliser une analyse de corrélation.

Détermination de la droite des moindres carrés On peut illustrer la procédure des moindres carrés à l'aide de la courbe d'étalonnage pour le dosage du Ni(II) montré sur la figure 8-9. On a ajouté du thiocyanate à des étalons de Ni(II) et on a mesuré les absorbances en fonction de la concentration en Ni(II). L'écart vertical de chaque point à la droite est appelé un **résidu*** comme on le montre dans l'encart. La droite calculée par la méthode des moindres carrés est celle qui minimise la somme des carrés des résidus de tous les points. En plus de fournir le meilleur accord entre les points expérimentaux et la droite, la méthode donne les écarts-types pour m et b.

La méthode des moindres carrés calcule la somme des carrés des résidus $SS_{\text{résidu}}$ et les minimise par la technique de minimisation de calcul.[18] On trouve la valeur de $SS_{\text{résidu}}$ d'après

$$SS_{\text{résidu}} = \sum_{i=1}^{N} \left[y_i - (b + mx_i) \right]^2$$

où N est le nombre de points utilisés. Le calcul de la pente et de l'ordonnée à l'origine est simplifié lorsqu'on définit comme suit trois grandeurs S_{xx}, S_{yy} et S_{xy} :

$$S_{xx} = \Sigma (x_i - \bar{x})^2 = \Sigma x_i^2 - \frac{(\Sigma x_i)^2}{N} \qquad (8\text{-}10)$$

Les équations pour S_{xx} et S_{yy} sont les numérateurs des équations de la variance en x et de la variance en y. De même, S_{xy} est le numérateur de la covariance en x et y.

$$S_{yy} = \Sigma (y_i - \bar{y})^2 = \Sigma y_i^2 - \frac{(\Sigma y_i)^2}{N} \qquad (8\text{-}11)$$

$$S_{xy} = \Sigma (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y}) = \Sigma x_i y_i - \frac{\Sigma x_i \Sigma y_i}{N} \qquad (8\text{-}12)$$

où x_i et y_i sont des paires individuelles de données pour x et y, N est le nombre de paires, et $\bar{x}$ et $\bar{y}$ sont les valeurs moyennes de x et y, c'est-à-dire $\bar{x} = \dfrac{\Sigma x_i}{N}$ et $\bar{y} = \dfrac{\Sigma y_i}{N}$.

Notez que S_{xx} et S_{yy} sont les sommes des carrés des écarts à la moyenne pour les valeurs individuelles de x et y. Les expressions données à l'extrême droite des équations 8-10 à 8-12 sont plus pratiques lorsqu'on utilise une calculatrice manuelle sans fonction de régression intégrée.

Six grandeurs utiles peuvent être déduites de S_{xx}, S_{yy} et S_{xy} :

1. m la pente de la droite :

$$m = \frac{S_{xy}}{S_{xx}} \qquad (8\text{-}13)$$

2. b l'ordonnée à l'origine :

$$b = \bar{y} - m\bar{x} \qquad (8\text{-}14)$$

---

*N.d.tr. : en anglais : *residual*.

[18] Cette procédure consiste à dériver $SS_{\text{résidu}}$ d'abord par rapport à m, puis par rapport à b, et à poser les dérivées égales à zéro. Ceci conduit à deux équations à deux inconnues m et b, appelées équations normales, que l'on résout pour donner les meilleures estimations de ces paramètres par la méthode des moindres carrés.

3. s_r l'écart-type des résidus :

$$s_r = \sqrt{\frac{S_{yy} - m^2 S_{xx}}{N-2}} \tag{8-15}$$

4. s_m l'écart-type de la pente :

$$s_m = \sqrt{\frac{s_i^2}{S_{xx}}} \tag{8-16}$$

5. s_b l'écart-type de l'ordonnée à l'origine :

$$s_b = s_r \sqrt{\frac{\Sigma x_i^2}{N\Sigma x_i^2 - (\Sigma x_i)}} = s_r \sqrt{\frac{1}{N - (\Sigma x_i)^2 / \Sigma x_i^2}} \tag{8-17}$$

6. s_c l'écart-type pour les résultats obtenus à l'aide de la courbe d'étalonnage :

$$s_c = \frac{s_r}{m} \sqrt{\frac{1}{M} + \frac{1}{N} + \frac{(\bar{y}_c - \bar{y})^2}{m^2 S_{xx}}} \tag{8-18}$$

L'équation 8-18 permet de calculer l'écart-type par rapport à la moyenne $\bar{y}_c$ d'une série de M analyses d'un inconnu lorsqu'on utilise une courbe d'étalonnage qui contient N points ; rappelons que $\bar{y}$ est la valeur moyenne de y pour les N points d'étalonnage. Cette équation n'est qu'approchée et suppose que la pente et l'ordonnée à l'origine sont des paramètres indépendants, ce qui n'est pas rigoureusement vrai.

L'écart-type des résidus s_r (équation 8-15) est l'écart-type pour y lorsqu'on mesure les écarts non à partir de la moyenne de y (comme c'est généralement le cas), mais à partir de la droite calculée par la méthode des moindres carrés. La valeur de s_r est liée à $SS_{\text{résidu}}$ par

$$s_r = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N} \left[y_i - (b + mx_i) \right]^2}{N-2}} = \sqrt{\frac{SS_{\text{résidu}}}{N-2}}$$

Dans cette équation, le nombre de degrés de liberté vaut $N - 2$ puisqu'on perd un degré en calculant m et un autre en déterminant b. L'**écart-type des résidus** est souvent appelé l'**erreur-type d'estimation**. Il correspond en gros à l'ordre de grandeur d'un écart-type de la droite de régression estimée. Les exemples 8-4 et 8-5 illustrent comment calculer et utiliser ces grandeurs. Avec les ordinateurs, les calculs se font habituellement en utilisant une feuille de calcul comme Microsoft® Excel.[19]

L'**écart-type des résidus**, également appelé l'**erreur-type d'estimation**, est une mesure approximative de la grandeur d'un écart typique par rapport à la droite de régression.

EXEMPLE 8-4

Effectuez une analyse des moindres carrés des données d'étalonnage pour le dosage de l'isooctane dans un mélange d'hydrocarbures données dans les deux premières colonnes du **tableau 8-1**.

[19] Voir S. R. Crouch et F. J. Holler, *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*, 2e éd., Belmont, CA : Brooks/Cole, 2014, ch. 4.

TABLEAU 8-1

Données d'étalonnage pour le dosage chromatographique de l'isooctane dans un mélange d'hydrocarbures

Fraction molaire en isooctane x_i/%	Aire du pic y_i	x_i^2	y_i^2	$x_i y_i$
0,352	1,09	0,12390	1,1881	0,38368
0,803	1,78	0,64481	3,1684	1,42934
1,08	2,60	1,16640	6,7600	2,80800
1,38	3,03	1,90440	9,1809	4,18140
1,75	4,01	3,06250	16,0801	7,01750
5,365	12,51	6,90201	36,3775	15,81992

Les colonnes 3, 4 et 5 du tableau contiennent les valeurs calculées de x_i^2, y_i^2 et $x_i y_i$, leur somme respective est indiquée au bas de chaque colonne. Notez que le nombre de décimales conservées dans les valeurs calculées doit être *le plus grand permis par la calculatrice ou l'ordinateur* ; en d'autres termes, *on ne doit pas arrondir avant la fin du calcul*.

N'arrondissez *pas* avant que les calculs soient terminés.

Solution

En appliquant les équations 8-10, 8-11 et 8-12, on obtient

$$S_{xx} = \Sigma x_i^2 - \frac{(\Sigma x_i)^2}{N} = 6,90201 - \frac{(5,365)^2}{5} = 1,14537$$

$$S_{yy} = \Sigma y_i^2 - \frac{(\Sigma y_i)^2}{N} = 36,3775 - \frac{(12,51)^2}{5} = 5,07748$$

$$S_{xy} = \Sigma x_i y_i - \frac{\Sigma x_i \Sigma y_i}{N} = 15,81992 - \frac{5,365 \times 12,51}{5} = 2,39669$$

En remplaçant ces valeurs dans les équations 8-13 et 8-14, on obtient

$$m = \frac{2,39669}{1,14537} = 2,0925 \approx 2,09$$

$$b = \frac{12,51}{5} - 2,0925 \times \frac{5,365}{5} = 0,2567 \approx 0,26$$

L'équation de la droite des moindres carrés est donc

$$y = 2,09x + 0,26$$

L'application de l'équation 8-15 donne l'écart-type des résidus :

$$s_r = \sqrt{\frac{S_{yy} - m^2 S_{xx}}{N-2}} = \sqrt{\frac{5,07748 - (2,0925)^2 \times 1,14537}{5-2}} = 0,1442 \approx 0,14$$

et l'application de l'équation 8-16 donne l'écart-type de la pente :

$$s_m = \sqrt{\frac{s_r^2}{S_{xx}}} = \sqrt{\frac{(0,1442)^2}{1,14537}} = 0,13$$

Enfin, on obtient l'écart-type de l'ordonnée à l'origine à partir de l'équation 8-17 :

$$s_b = 0,1442 \sqrt{\frac{1}{5 - (5,365)^2 / 6,9021}} = 0,16$$

EXEMPLE 8-5

On a utilisé la courbe d'étalonnage trouvée dans l'exemple 8-4 pour le dosage chromatographique de l'isooctane dans un mélange d'hydrocarbures. On a obtenu une aire de pic de 2,65. Calculez la fraction molaire d'isooctane dans le mélange et l'écart-type du résultat si l'aire est (a) le résultat d'une seule mesure et (b) la moyenne de quatre mesures.

Solution

Dans les deux cas, on trouve la concentration inconnue en modifiant l'équation de la droite des moindres carrés, ce qui donne

$$x = \frac{y-b}{m} = \frac{y-0,2567}{2,0925} = \frac{2,65-0,2567}{2,0925} = 1,144 \text{ mol \%}$$

(a) En remplaçant dans l'équation 8-18, on obtient

$$s_c = \frac{0,1442}{2,0925}\sqrt{\frac{1}{1}+\frac{1}{5}+\frac{(2,65-12,51/5)^2}{(2,0925)^2 \times 1,145}} = 0,076 \text{ mol \%}$$

(b) Pour la moyenne de quatre mesures,

$$s_c = \frac{0,1442}{2,0925}\sqrt{\frac{1}{4}+\frac{1}{5}+\frac{(2,65-12,51/5)^2}{(2,0925)^2 \times 1,145}} = 0,046 \text{ mol \%}$$

Interprétation des résultats des moindres carrés Plus les points des données sont proches de la droite obtenue par l'analyse des moindres carrés, plus les résidus sont petits. La somme des carrés des résidus, $SS_{\text{résidu}}$, mesure la variation dans les valeurs observées de la variable dépendante (valeurs de y) qui ne s'expliquent pas par la relation présumée linéaire entre x et y.

$$SS_{\text{résidu}} = \sum_{i=1}^{N}\left[y_i - (b + mx_i)\right]^2 \tag{8-19}$$

On peut également définir une somme totale des carrés, SS_{tot}, telle que

$$SS_{\text{tot}} = S_{yy} = \Sigma(y_i - \bar{y})^2 = \Sigma y_i^2 - \frac{(\Sigma y_i)^2}{N} \tag{8-20}$$

La somme totale des carrés est une mesure de la variation totale des valeurs de y observées, car les écarts sont mesurés par rapport à la valeur moyenne de y.

Une grandeur importante, le **coefficient de détermination** (R^2), mesure la fraction de la variation observée de y qui est expliquée par la relation linéaire et est donnée par

$$R^2 = 1 - \frac{SS_{\text{résidu}}}{SS_{\text{tot}}} \tag{8-21}$$

Plus R^2 se rapproche de l'unité, mieux le modèle linéaire explique des variations de y, comme le montre l'exemple 8-6. La différence entre SS_{tot} et $SS_{\text{résidu}}$ est la somme des

carrés dus à la régression, $SS_{régr}$. Contrairement à $SS_{résidu}$, $SS_{régr}$ est une mesure de la variation expliquée. On peut écrire

$$SS_{régr} = SS_{tot} - SS_{résidu} \qquad \text{et} \qquad R^2 = \frac{SS_{régr}}{SS_{tot}}$$

En divisant la somme des carrés par le nombre de degrés de liberté approprié, on peut obtenir les valeurs quadratiques moyennes pour la régression et pour les résidus (l'erreur) et ensuite la valeur F. La valeur F donne une indication de la signification de la régression. On utilise la valeur F pour tester l'hypothèse nulle que la variance totale de y est égale à la variance due à l'erreur. Une valeur de F plus petite que la valeur des tables à un niveau de confiance choisi indique qu'il faut accepter l'hypothèse nulle et que la régression n'est pas significative. Une valeur élevée de F indique qu'il faut rejeter l'hypothèse nulle et que la régression est significative.

Une régression est significative si la variation des valeurs de y due à la relation linéaire présumée est plus grande que celle due à l'erreur (résidus). Lorsque la régression est significative, la valeur de F est élevée.

EXEMPLE 8-6

Trouvez le coefficient de détermination pour les données chromatographiques de l'exemple 8-4.

Solution

Pour chaque valeur de x_i, on peut trouver une valeur de y_i prédite à partir de la relation linéaire. Si l'on appelle $\hat{y}_i$ les valeurs prédites de y_i, on peut écrire $\hat{y}_i = b + mx_i$ et construire un tableau des valeurs observées y_i, des valeurs prédites $\hat{y}_i$, des résidus $(y_i - \hat{y}_i)$ et des carrés des résidus $(y_i - \hat{y}_i)^2$. En sommant ces dernières valeurs, on obtient $SS_{résidu}$, comme le montre le **tableau 8-2**.

TABLEAU 8-2

Calcul de la somme des carrés des résidus

x_i	y_i	$\hat{y}_i$	$y_i - \hat{y}_i$	$(y_i - \hat{y}_i)^2$
0,352	1,09	0,99326	0,09674	0,00936
0,803	1,78	1,93698	– 0,15698	0,02464
1,08	2,60	2,51660	0,08340	0,00696
1,38	3,03	3,14435	– 0,11435	0,01308
1,75	4,01	3,91857	0,09143	0,00836
Sommes	5,365	12,51		0,06240

D'après l'exemple 8-4, la valeur de $S_{yy} = 5{,}07748$. Donc,

$$R^2 = 1 - \frac{SS_{résidu}}{SS_{tot}} = 1 - \frac{0{,}0624}{5{,}07748} = 0{,}9877$$

Ce calcul montre que plus de 98% de la variation de l'aire du pic peuvent s'expliquer par le modèle linéaire.

On peut aussi calculer $SS_{régr}$ par

$$SS_{régr} = SS_{tot} - SS_{résidu} = 5{,}07748 - 0{,}06240 = 5{,}01508$$

Ensuite on calcule la valeur F. On a utilisé cinq paires xy pour l'analyse. À la somme totale des carrés sont associés 4 degrés de liberté, puisqu'un degré est perdu dans le calcul de la moyenne des valeurs de y. La somme des carrés dus aux résidus possède 3 degrés de liberté, car deux paramètres m et b sont estimés. Par conséquent, $SS_{régr}$ ne

compte que 1 degré de liberté puisque c'est la différence entre SS_{tot} et $SS_{résidu}$. Dans ce cas, on peut calculer F à partir de

$$R^2 = \frac{SS_{régr}/1}{SS_{résid}/3} = \frac{5,01508/1}{0,0624/3} = 241,11$$

Cette valeur très élevée de F a très peu de chance de se produire aléatoirement, et on conclut qu'il s'agit d'une régression significative.

Transformations de variables On obtient parfois une alternative à un modèle linéaire simple à partir d'une relation théorique ou en examinant les résidus d'une régression linéaire. Dans certains cas, on peut utiliser l'analyse linéaire des moindres carrés après les simples transformations montrées dans le **tableau 8-3**.

Bien qu'il soit très courant de transformer des variables, il faut se méfier des pièges inhérents à ce procédé. La méthode linéaire des moindres carrés donne les meilleures estimations des variables transformées, mais ces dernières peuvent ne pas être optimales lorsqu'on les retransforme pour obtenir des estimations des paramètres de départ. Pour les paramètres de départ, des **méthodes de régression non linéaires**[20] peuvent donner de meilleures estimations. Parfois, la relation entre la réponse analytique et la concentration est intrinsèquement non linéaire. Dans d'autres cas, les non linéarités résultent du comportement non idéal des solutions. La méthode des variables transformées ne donne pas de bonnes estimations si les erreurs n'obéissent pas à une distribution normale. Les statistiques établies par ANOVA après transformation se rapportent toujours à des variables transformées.

Résumé de la feuille de calcul Le chapitre 4 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*, 2e éd., présente une autre manière d'effectuer une analyse des moindres carrés. Les fonctions PENTE et ORDONNEE.ORIGINE de Excel sont employées avec les données de l'exemple 8-4. Ensuite, la fonction DROITEREG est utilisée avec les mêmes données. L'utilitaire d'analyse de données **Régression** (sous l'onglet **Outils**) a l'avantage de créer un tableau ANOVA complet pour les résultats. On peut obtenir directement un graphique d'ajustement et un graphique des résidus à partir de la fenêtre **Régression**. On peut trouver une concentration inconnue grâce à la courbe d'étalonnage, et utiliser une analyse statistique pour déterminer l'écart-type de la concentration.

TABLEAU 8-3

Transformations vers des fonctions linéarisées

Fonction	Transformation pour linéariser	Équation résultante
Exponentielle $y = be^{mx}$	$y' = \ln(y)$	$y' = \ln(b) + mx$
Puissance $y = bx^m$	$y' = \log(y)$, $x' = \log(x)$	$y' = \log(b) + mx'$
Inverse $y = b + m\left(\frac{1}{x}\right)$	$x' = \frac{1}{x}$	$y = b + mx'$

[20] Voir D. M. Bates et D. G. Watts, *Nonlinear Regression Analysis and its Application*, New York : Wiley, 1988.

Erreurs lors de l'utilisation d'un étalon externe

Lorsqu'on utilise un étalon externe, on fait l'hypothèse que si l'échantillon et l'étalon contiennent la même concentration d'analyte, on obtiendra la même réponse. Dès lors, la relation fonctionnelle d'étalonnage entre la réponse et la concentration d'analyte doit s'appliquer également à l'échantillon. Lors d'un dosage, on n'utilise généralement pas la réponse brute de l'appareil. On préfère corriger la réponse analytique brute à l'aide d'une mesure de **blanc** (voir paragraphe 5B-4). Le **blanc idéal** est identique à l'échantillon, mais sans l'analyte. En pratique, pour des échantillons complexes, la préparation d'un blanc idéal est trop longue ou impossible, et on doit faire un compromis. Très souvent, un blanc réel est un **blanc solvant**, constitué du solvant dans lequel l'échantillon est dissous, ou un **blanc réactif,** constitué du solvant et de tous les réactifs utilisés pour préparer l'échantillon.

Même avec des corrections de blanc, plusieurs facteurs peuvent mettre en défaut l'hypothèse de base de la méthode de l'étalon externe. Des effets de matrice dus à la présence dans l'échantillon d'espèces extérieures, absentes des étalons ou du blanc, peuvent conduire à des réponses différentes de l'échantillon et des étalons pour une même concentration en analyte. Des différences dans les variables expérimentales au moment où le blanc, l'échantillon et l'étalon sont analysés, peuvent aussi invalider la fonction d'étalonnage établie. Même si l'hypothèse de base se vérifie, il peut y avoir des erreurs dues à la contamination lors des étapes d'échantillonnage ou de préparation de l'échantillon.

Des erreurs systématiques peuvent aussi survenir lors du processus d'étalonnage. Par exemple, si l'on prépare incorrectement les étalons, une erreur en résultera. L'exactitude avec laquelle les étalons sont préparés dépend de l'exactitude des techniques gravimétriques et volumétriques et de l'équipement utilisé. La forme chimique des étalons doit être identique à celle de l'analyte dans l'échantillon ; l'état d'oxydation, l'isomérisation ou la complexation de l'analyte peuvent modifier la réponse. Une fois les étalons préparés, leur concentration peut varier suite à leur décomposition, leur volatilisation ou leur adsorption sur les parois du récipient. Une contamination des étalons peut aussi conduire à des concentrations en analyte supérieures à celles prévues. Une erreur systématique peut résulter d'un modèle d'étalonnage biaisé. Par exemple, des erreurs peuvent survenir si l'on détermine la fonction d'étalonnage sans utiliser assez d'étalons pour obtenir une bonne estimation statistique des paramètres.

Pour éviter des erreurs systématiques lors de l'étalonnage, les étalons doivent être préparés avec exactitude et leur état chimique doit être identique à celui de l'analyte dans l'échantillon. Les concentrations des étalons doivent être stables, du moins pendant le processus d'étalonnage.

L'exactitude d'un dosage peut parfois être vérifiée par l'analyse d'échantillons réels ayant une matrice similaire mais des concentrations connues en analyte. Le *National Institute of Standards and Technology* (*NIST*) et d'autres organisations fournissent des échantillons biologiques, géologiques, médico-légaux et autres avec des concentrations certifiées de plusieurs espèces (voir paragraphes 5B-4 et 35B-4).

Des erreurs aléatoires peuvent également influencer l'exactitude des résultats obtenus à partir de courbes d'étalonnage. L'équation 8-18 montre que l'écart-type sur la concentration de l'analyte s_c obtenu à partir d'une courbe d'étalonnage est d'autant plus petit que la réponse $\overline{y}_c$ est proche de la valeur moyenne $\overline{y}$. Le point $\overline{x}$, $\overline{y}$ représente le centroïde de la droite de régression. Les points proches de cette valeur sont déterminés avec plus de certitude que ceux qui sont éloignés du centroïde. La **figure 8-11** montre une courbe d'étalonnage avec les limites de confiance. Notez que les mesures effectuées près du centre de la courbe donnent moins d'incertitude sur la concentration en analyte que celles qui sont effectuées aux extrêmes.

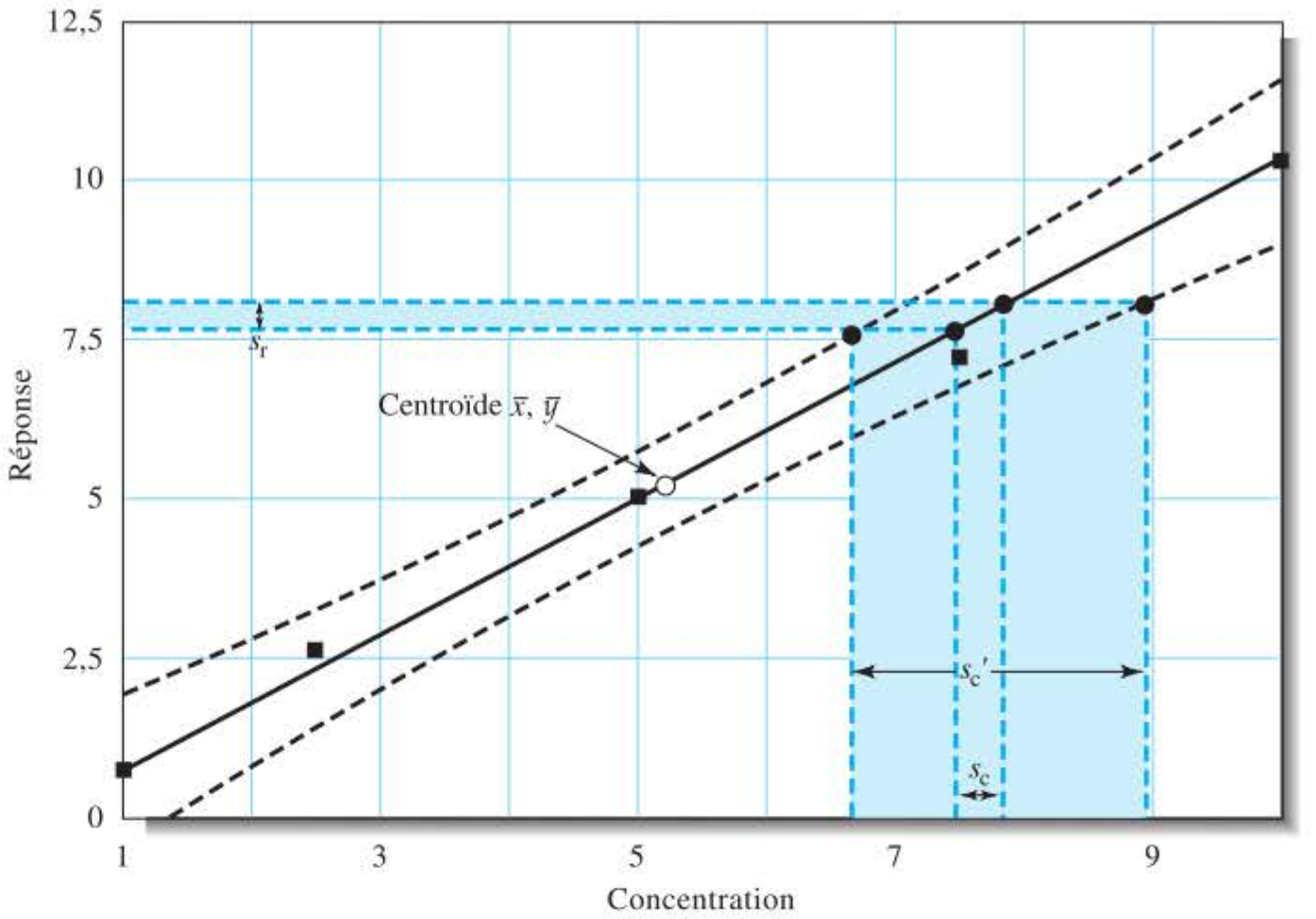


Figure 8-11 Effet de l'incertitude de la courbe d'étalonnage. Les lignes en pointillés montrent les limites de confiance pour les concentrations déterminées par la droite de régression. Notez que les incertitudes augmentent aux extrémités du graphique. En général, on estime l'incertitude sur la concentration de l'analyte uniquement à partir de l'écart-type de la réponse. L'incertitude sur la courbe d'étalonnage peut faire augmenter de manière significative l'incertitude sur la concentration en analyte de s_c à s_c', comme on peut le voir.

ENCADRÉ 8-3

Étalonnage à plusieurs variables

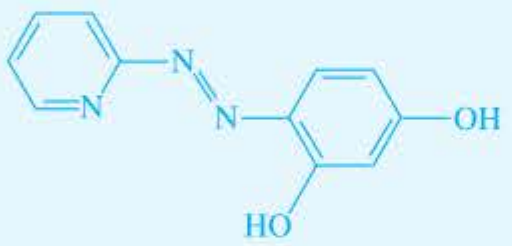
La procédure des moindres carrés décrite ci-dessus est un exemple d'une procédure d'étalonnage à une seule variable, car on n'utilise qu'une seule réponse par échantillon. Le processus reliant des réponses instrumentales multiples à un analyte ou un mélange d'analytes est appelé **étalonnage à plusieurs variables.** Les méthodes d'étalonnage à plusieurs variables[21] sont devenues très populaires au cours des dernières années suite à l'apparition de nouveaux appareils donnant des réponses multidimensionnelles (absorbance de plusieurs échantillons à de multiples longueurs d'onde, spectre de masse de composés séparés par chromatographie, etc.). Les méthodes d'étalonnage à plusieurs variables sont extrêmement puissantes. On peut les utiliser pour doser simultanément de multiples composants dans des mélanges et pour fournir des redondances de mesures afin d'améliorer la précision. Rappelez-vous que la répétition N fois d'une mesure améliore d'un facteur $\sqrt{N}$ la précision de la valeur moyenne. On peut aussi utiliser ces méthodes pour détecter la présence d'interférences qui n'auraient pas été identifiées dans un étalonnage à une seule variable.

Les méthodes à plusieurs variables sont des **méthodes d'étalonnage inverse.** Dans les méthodes des moindres carrés normales, ou **méthodes des moindres carrés classiques**, la réponse du système est modélisée comme une fonction de la concentration en analyte. Dans les méthodes inverses, les concentrations sont traitées comme des fonctions des réponses. Ceci présente quelques avantages car les concentrations peuvent être prédites exactement, même en présence de sources d'interférence chimiques et physiques. Dans les méthodes classiques, il faut considérer tous les composants du système dans le modèle mathématique produit (équation de régression).

[21] Pour une discussion plus approfondie, voir K. R. Beebe, R. J. Pell et M. B. Seasholz, *Chemometrics : A Practical Guide,* New York: Wiley, 1988, ch. 5.; H. Martens et T. Naes, *Multivariate Calibration*. New York: Wiley, 1989 ; K. Varmuza et P. Filzmoser, *Introduction to Multivariate Statistical Analysis in Chemometrics*, Boca Raton , FL: CRC Press, 2009.

Les méthodes d'étalonnage multivariées habituelles sont la **régression linéaire multiple,** la **régression des moindres carrés partielle** et la **régression sur composantes principales.** Elles diffèrent par la manière exacte d'utiliser les variations des données (réponses) pour prédire les concentrations. Plusieurs sociétés proposent des logiciels capables d'effectuer des étalonnages multivariés. L'utilisation de méthodes statistiques multivariées pour les analyses quantitatives fait partie d'une sous-discipline de la chimie appelée la **chimiométrie.**

Le dosage multiple de Ni(II) et Ga(III) dans des mélanges est un exemple de l'utilisation de l'étalonnage multivarié.[22] Les deux métaux réagissent avec le 4-(2-pyridylazo)-résorcinol (PAR) pour former des produits colorés. Les produits ont des spectres d'absorption légèrement différents et se forment à des vitesses légèrement différentes. On peut tirer profit de ces petites différences pour effectuer des dosages simultanés des métaux dans des mélanges. Dans l'étude citée, on a utilisé 16 mélanges étalons contenant les deux métaux pour déterminer le modèle d'étalonnage. Un spectromètre multilongueurs d'onde à barrette de diodes (paragraphe 25B-3) a recueilli des données pour 26 intervalles de temps et 26 longueurs d'onde. On a déterminé les concentrations des métaux dans le domaine des µM dans des mélanges inconnus à pH 8,5 avec des erreurs relatives inférieures à 10% par régression des moindres carrés partielle et par régression sur composantes principales.



Structure chimique du 4-(2-pyridylazo)-résorcinol.

Modèle moléculaire du PAR.

8D-3 Minimisation des erreurs dans les procédures analytiques

On peut suivre plusieurs étapes pour s'assurer de l'exactitude de procédures analytiques.[23] La plupart de celles-ci dépendent de la minimisation ou de la correction d'erreurs qui pourraient survenir dans l'étape de mesure. Notez toutefois que l'exactitude et la précision globales d'une analyse peuvent être limitées non par l'étape de mesure, mais par des facteurs tels que l'échantillonnage, la préparation de l'échantillon et l'étalonnage, comme on en a discuté plus tôt dans ce chapitre.

Les séparations

La dépollution d'un échantillon par des méthodes de séparation constitue un moyen important de minimiser les erreurs dues à de possibles interférences de la matrice de l'échantillon. La filtration, la précipitation, la dialyse, l'extraction par un solvant, la volatilisation, l'échange d'ions et la chromatographie sont des techniques très utiles pour débarrasser l'échantillon de constituants potentiellement interférents. Toutefois, la plupart des méthodes de séparation prennent du temps et peuvent augmenter les risques de perte d'un peu d'analyte ou de contamination de l'échantillon. Cependant, dans beaucoup de cas, les séparations constituent la seule manière d'éliminer une espèce

[22] T. F. Cullen et S. R. Crouch, *Anal. Chim. Acta,* **2000,** *407,* 135, **DOI**: 10.1016/S0003-2670(99)00836-3.
[23] Pour une discussion plus approfondie de la minimalisation d'erreur, voir J. D. Ingle Jr et S. R. Crouch, *Spectrochemical Analysis*, Upper Saddle River, NJ : Prentice-Hall, 1988, p. 176-183.

interférente. Quelques appareils récents sont équipés d'un système automatique frontal d'introduction d'échantillon qui comprend une étape de séparation (injection de flux ou chromatographie).

La saturation, la modification de matrice et le masquage

La **méthode de saturation** consiste à ajouter l'espèce interférente à tous les échantillons, étalons et blancs pour que l'effet d'interférence devienne indépendant de la concentration initiale de l'espèce interférente dans l'échantillon. Toutefois, ceci peut réduire la sensibilité et le seuil de détection de l'analyte.

Un **modificateur de matrice** est une espèce qui n'est pas interférente en soi, mais que l'on ajoute aux échantillons, étalons et blancs en quantité suffisante pour rendre la réponse analytique indépendante de la concentration des espèces interférentes. Par exemple, on peut ajouter un tampon pour maintenir le pH dans certaines limites, indépendamment du pH de l'échantillon. On ajoute parfois un **agent masquant** qui réagit sélectivement avec l'espèce interférente pour former un complexe qui n'interfère pas. Dans ces deux méthodes, il faut s'assurer que les réactifs ajoutés ne contiennent pas de quantités significatives d'analyte ou d'autres espèces interférentes.

La dilution et la simulation de la matrice

On peut parfois utiliser la **méthode de dilution** si l'espèce interférente n'a pas d'effet significatif en dessous d'un certain niveau de concentration. Avec cette méthode, l'effet d'interférence est minimisé simplement en diluant l'échantillon. La dilution peut influencer notre capacité de détecter l'analyte ou de mesurer sa réponse avec exactitude et précision, aussi faut-il utiliser cette méthode avec prudence.

On peut minimiser les erreurs dans les procédures en saturant les solutions avec des espèces interférentes, en ajoutant des modificateurs de matrice ou des agents masquants, en diluant l'échantillon ou en simulant la matrice de l'échantillon.

La **méthode de simulation de la matrice** essaie de dupliquer la matrice de l'échantillon en ajoutant les principaux constituants de la matrice aux solutions d'étalon et de blanc. Par exemple, lors de l'analyse de traces de métaux dans des échantillons d'eau de mer, on peut préparer les étalons dans une eau de mer synthétique contenant Na^+, K^+, Cl^-, Ca^{2+}, Mg^{2+} et d'autres constituants. Les concentrations de ces espèces dans l'eau de mer sont bien connues et relativement constantes. Dans certains cas, on peut enlever l'analyte de la matrice de l'échantillon de départ et utiliser les constituants restants pour préparer les étalons et les blancs. De nouveau, il faut s'assurer que les réactifs ajoutés ne contiennent pas d'analyte ou causent des effets d'interférence supplémentaires.

La méthode de l'étalon interne

Un **étalon interne** est une espèce de référence, chimiquement et physiquement similaire à l'analyte, que l'on ajoute aux échantillons, aux étalons et aux blancs. Le rapport de la réponse de l'analyte à celle de l'étalon interne est porté en fonction de la concentration de l'analyte.

Dans la **méthode de l'étalon interne**, on ajoute une quantité connue d'une substance de référence à tous les échantillons, étalons et blancs. Le signal de réponse n'est donc pas le signal de l'analyte proprement dit, mais le *rapport* du signal de l'analyte au signal de l'espèce de référence. On prépare une courbe d'étalonnage où l'on porte le rapport des réponses en fonction de la concentration en analyte dans les étalons. La **figure 8-12** illustre l'utilisation de la méthode de l'étalon interne pour des réponses en forme de pics.

La méthode de l'étalon interne peut corriger certains types d'erreurs si elles influencent de la même manière l'analyte et l'espèce de référence. Par exemple, si la température agit similairement sur l'analyte et l'espèce de référence, leur rapport ne change pas lors des variations de température. Pour qu'il y ait compensation, on choisit une espèce de référence qui a des propriétés chimiques et physiques similaires à celles de l'analyte. Dans l'exemple 8-7, on illustre l'utilisation d'un étalon interne en spectrométrie de flamme.

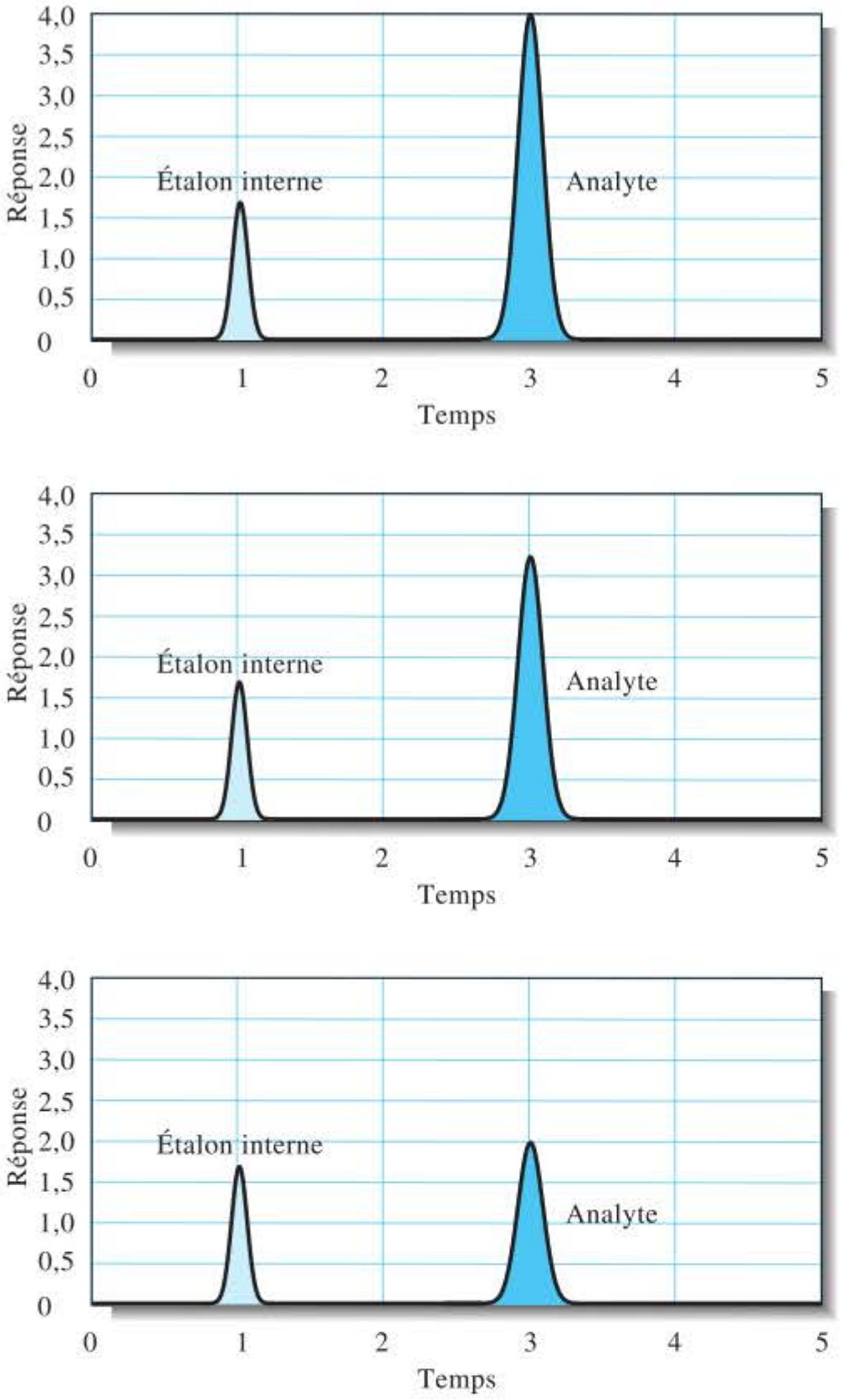


Figure 8-12 Illustration de la méthode de l'étalon interne. On ajoute une quantité connue d'une espèce de référence à tous les échantillons, étalons et blancs. La courbe d'étalonnage porte le rapport du signal de l'analyte au signal de l'étalon interne en fonction de la concentration en analyte.

EXEMPLE 8-7

Les intensités des raies d'émission de flamme peuvent être influencées par divers facteurs instrumentaux tels que la température de flamme, la vitesse d'écoulement de la solution et l'efficacité du nébuliseur. On peut compenser les variations de ces facteurs en utilisant la méthode de l'étalon interne. À cet effet, on ajoute la même quantité d'étalon interne à des mélanges contenant des quantités connues de l'analyte et à des échantillons de concentration inconnue en analyte. On prend ensuite le rapport de l'intensité de la raie de l'analyte à celle de l'étalon interne. L'étalon interne doit être absent de l'échantillon à analyser.

Dans le dosage du sodium par émission de flamme, on ajoute souvent du lithium comme étalon interne. On a obtenu les valeurs suivantes pour des solutions contenant Na et 1000 ppm de Li.

c_{Na}/ppm	Intensité d'émission de Na, I_{Na}	Intensité d'émission de Li, I_{Li}	I_{Na}/I_{Li}
0,10	0,11	86	0,00128
0,50	0,52	80	0,0065
1,00	1,8	128	0,0141
5,00	5,9	91	0,0648
10,00	9,5	73	0,1301
Inconnu	4,4	95	0,0463

La **figure 8-13a** montre un graphique de l'intensité d'émission de Na en fonction de la concentration en Na. Notez qu'il y a une certaine dispersion des données et que R^2 vaut 0,9816. Sur la **figure 8-13b**, le rapport des intensités d'émission de Na à Li est porté en fonction de la concentration en Na. Notez l'amélioration de la linéarité comme l'indique R^2 qui vaut 0,9999. On porte sur la courbe le rapport d'intensité de l'inconnu (0,0463) et on trouve que la concentration en Na correspondante vaut (3,55 ± 0,05) ppm.

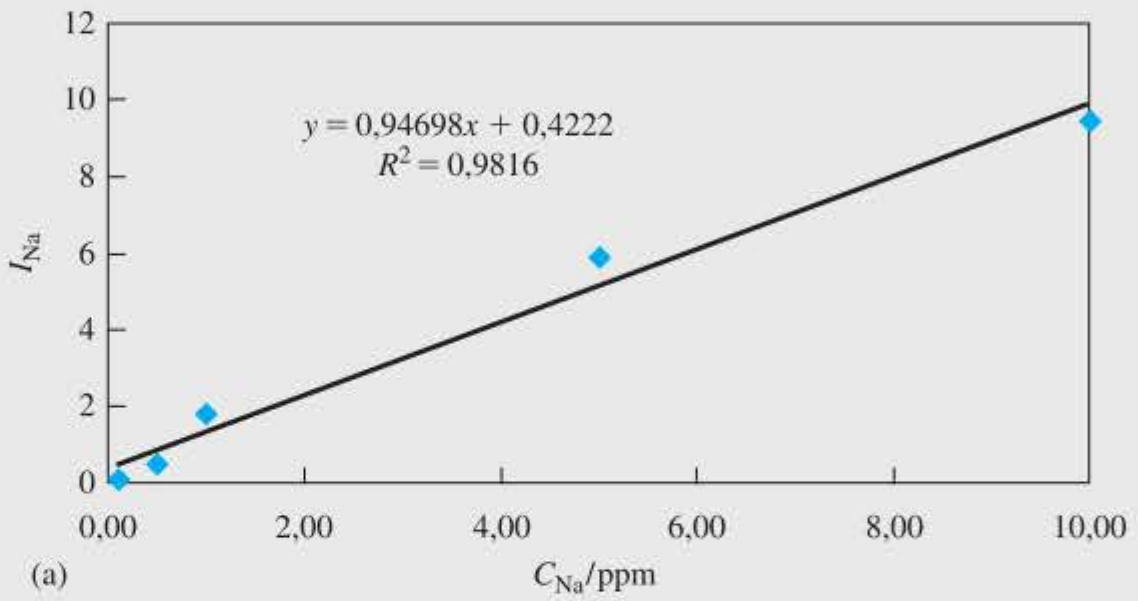


Figure 8-13 En (a) l'intensité d'émission de flamme de Na est portée en fonction de la concentration en Na en ppm. En (b) on montre la courbe d'étalonnage avec l'étalon interne, où le rapport des intensités de Na à Li est porté en fonction de la concentration en Na.

Résumé de la feuille de calcul Dans le chapitre 4 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*, 2e éd., on a utilisé les données de l'exemple 8-7 pour construire une feuille de calcul et porter les résultats en graphique. On détermine la concentration inconnue et on présente les statistiques.

La compensation des erreurs par la méthode de l'étalon interne requiert l'utilisation d'une espèce de référence appropriée. Les interférences affectant cette espèce ne doivent pas différer de celles affectant l'analyte. Le matériau utilisé pour la préparation de l'étalon interne ne peut être une source de contamination en analyte. De plus, les deux espèces doivent se situer dans des gammes de concentration où leurs courbes d'étalonnages respectives sont linéaires. En raison de la difficulté à trouver des étalons internes appropriés, la méthode de l'étalon interne s'utilise moins fréquemment que d'autres méthodes de compensation d'erreurs.

Les méthodes des additions connues

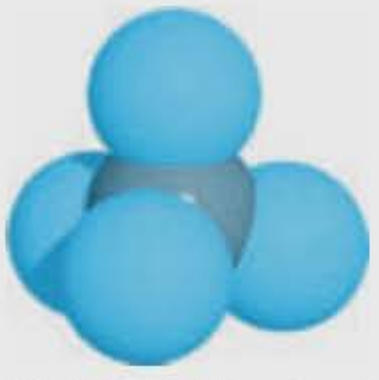
On utilise la **méthode des additions connues** lorsqu'il est difficile, voire impossible, de dupliquer la matrice de l'échantillon. En général, l'échantillon est « enrichi » avec une(des) quantité(s) connue(s) d'une solution étalon de l'analyte. Dans la méthode des additions connues à un point, on prend deux portions d'échantillon. On analyse une portion comme d'habitude, mais on ajoute à la seconde portion une quantité connue de solution étalon d'analyte. On utilise ensuite les réponses des deux prélèvements pour calculer la concentration inconnue, en faisant l'hypothèse d'une relation linéaire entre la réponse et la concentration en analyte (voir exemple 8-8). Dans la **méthode des additions multiples**, on ajoute des quantités connues d'une solution étalon d'analyte à plusieurs portions de l'échantillon, et on obtient une courbe d'étalonnage des additions multiples. La méthode des additions multiples permet de vérifier que la relation entre la réponse et la concentration en analyte est bien linéaire. La méthode des additions multiples sera encore discutée dans le chapitre 26, où elle est utilisée avec la spectroscopie d'absorption moléculaire (figure 26-8).

Dans la **méthode des additions connues**, on ajoute une quantité connue d'une solution étalon d'analyte à une portion de l'échantillon. On mesure les réponses avant et après l'addition et on les utilise pour obtenir la concentration de l'analyte. On peut aussi effectuer des additions multiples à plusieurs portions de l'échantillon. La méthode des additions connues fait l'hypothèse que la réponse est linéaire, ce qui doit toujours être vérifié, ou bien il faut avoir recours à la **méthode des additions multiples** pour vérifier la linéarité.

La méthode des additions connues est très performante si elle est bien utilisée. Premièrement, il faut une bonne mesure de blanc pour qu'aucune espèce extérieure ne contribue à la réponse analytique. Deuxièmement, la courbe d'étalonnage de l'analyte doit être linéaire dans la matrice de l'échantillon. La méthode des additions multiples permet de vérifier cette hypothèse, mais présente l'inconvénient notable du temps supplémentaire requis pour effectuer les additions et les mesures. Son principal avantage est la compensation possible d'effets d'interférence complexes qui peuvent être inconnus de l'utilisateur.

EXEMPLE 8-8

La méthode des additions connues à un point a été utilisée pour le dosage du phosphate par la méthode au bleu de molybdène. On a traité un échantillon de 2,00 mL d'urine par des réactifs au bleu de molybdène pour former une substance absorbant à 820 nm, puis on a dilué l'échantillon jusqu'à 100,00 mL. Sur une prise de 25,00 mL, on a mesuré une absorbance de 0,428 (solution 1). Après addition de 1,00 mL d'une solution contenant 0,0500 mg de phosphate à une seconde prise de 25,00 mL, on a mesuré une absorbance de 0,517 (solution 2). Utilisez ces données pour calculer la concentration en phosphate en milligrammes par millilitre d'échantillon, en supposant qu'il y a une relation linéaire entre l'absorbance et la concentration et que l'on a effectué une mesure de blanc.



Modèle moléculaire de l'ion phosphate (PO_4^{3-})

Solution

L'absorbance de la première solution est donnée par

$$A_1 = kc_x$$

où c_x est la concentration inconnue en phosphate dans la première solution et k est un facteur constant. L'absorbance de la seconde solution est donnée par

$$A_2 = \frac{kV_x c_x}{V_t} + \frac{kV_s c_s}{V_t}$$

où V_x est le volume de solution de concentration inconnue en phosphate (25,00 mL), V_s est le volume de solution étalon de phosphate ajoutée (1,00 mL), V_t est le volume total après l'addition (26,00 mL), et c_s est la concentration de la solution étalon (0,0500 mg/mL). Si l'on tire k de la première équation, qu'on le remplace par sa valeur dans la seconde équation et que l'on en tire c_x, on obtient

$$c_x = \frac{A_1 c_s V_s}{A_2 V_t - A_1 V_x}$$

$$= \frac{0,482 \times 0,0500 \text{ mg/mL} \times 1,00 \text{ mL}}{0,517 \times 26,00 \text{ mL} - 0,428 \times 25,00 \text{ mL}} = 0,00780 \text{ mg/mL}$$

Ceci est la concentration de l'échantillon dilué. Pour obtenir la concentration de l'échantillon d'urine original, il faut multiplier par 100,00/2,00. Dès lors,

$$\text{concentration en phosphate} = 0,00780 \text{ mg/mL} \times 100,00 \text{ mL}/2,00 \text{ mL}$$

$$= 0,390 \text{ mg/mL}$$

Résumé de la feuille de calcul Dans le chapitre 4 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*, 2e éd., on illustre une méthode d'additions multiples d'étalons. On utilise comme exemple le dosage du strontium dans l'eau de mer par spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif. On prépare la feuille de calcul et on trace le graphique des additions d'étalons. On obtient la concentration inconnue de Sr et son écart-type.

8E CHIFFRES SIGNIFICATIFS POUR LES MÉTHODES ANALYTIQUES

Les procédures analytiques sont caractérisées par un nombre de chiffres significatifs associés à l'exactitude, la précision, la sensibilité, la limite de détection et le domaine d'application. Dans le chapitre 5, on a discuté des concepts généraux d'exactitude et de précision. Ici, on décrit les chiffres significatifs qui sont utilisés couramment et on discute de la validation et de la publication des résultats analytiques.

8E-1 Sensibilité et limite de détection

Le terme **sensibilité** est souvent utilisé lors de la description d'une méthode analytique. Malheureusement, il est parfois utilisé incorrectement et sans discernement. La définition la plus souvent utilisée de la sensibilité est la **sensibilité d'étalonnage**, soit la variation du signal de réponse par variation d'unité de concentration en analyte. La sensibilité d'étalonnage est donc la pente de la courbe d'étalonnage, comme on le montre

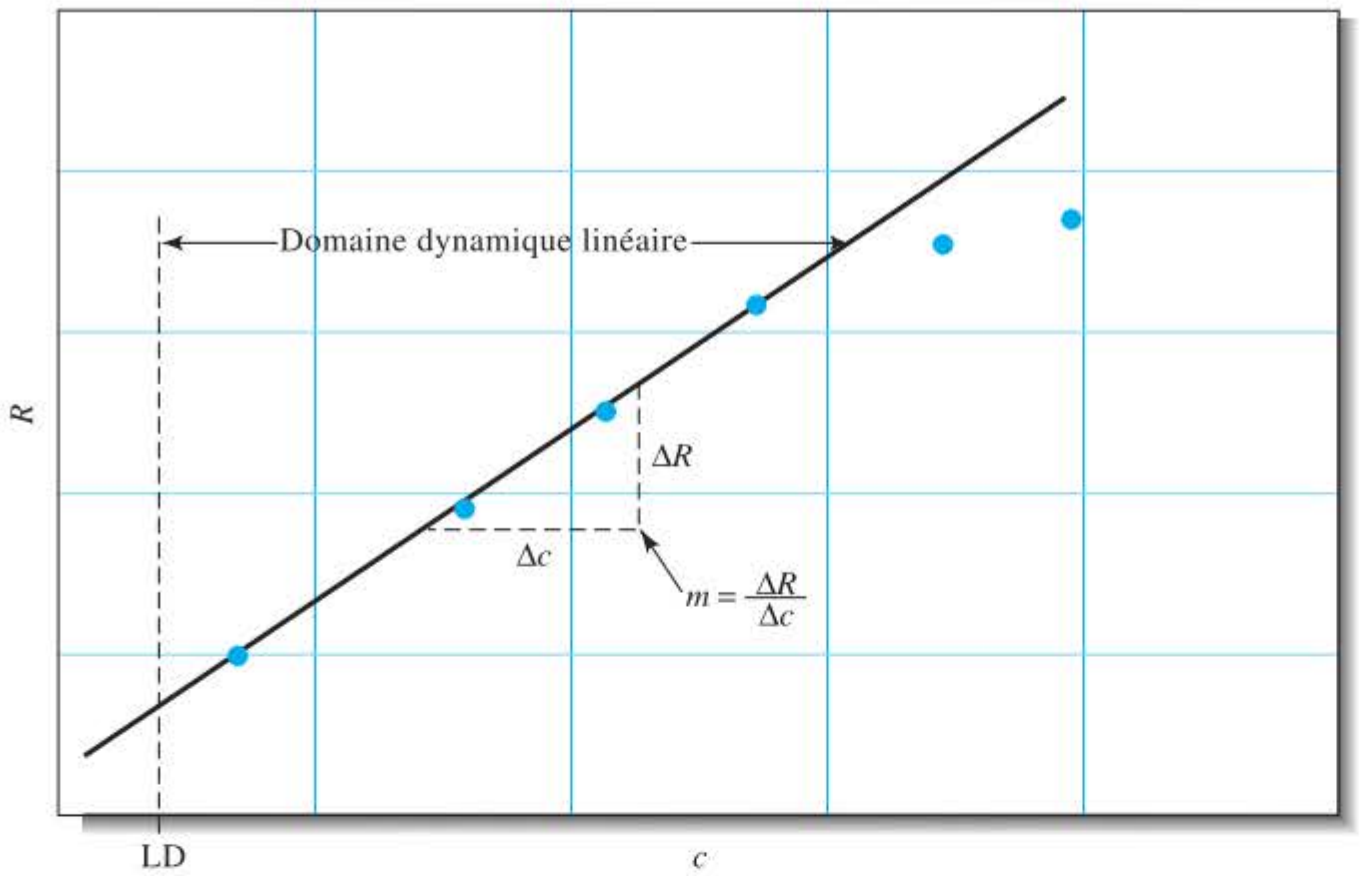


Figure 8-14 Courbe d'étalonnage de la réponse R en fonction de la concentration c. La pente de la courbe d'étalonnage est appelée la sensibilité d'étalonnage m. La limite de détection LD est la plus faible concentration qui puisse être mesurée à un niveau de confiance spécifié.

dans la **figure 8-14**. Si la courbe d'étalonnage est linéaire, la sensibilité est constante et indépendante de la concentration. Si elle n'est pas linéaire, la sensibilité dépend de la concentration et ne se limite pas à une seule valeur.

La sensibilité d'étalonnage n'indique pas quelles différences de concentration peuvent être détectées. Pour être quantitatif en ce qui concerne les différences détectables, il faut tenir compte du bruit dans les signaux des réponses. Pour cette raison, on emploie parfois le terme **sensibilité analytique**. La sensibilité analytique est le rapport de la pente de la courbe d'étalonnage à l'écart-type du signal analytique à une concentration donnée en analyte. En général, la sensibilité analytique dépend fortement de la concentration.

La **limite de détection**, LD, est la plus petite concentration qui puisse être rapportée avec un certain niveau de confiance. Chaque technique analytique possède une limite de détection. Pour les méthodes qui font appel à une courbe d'étalonnage, la limite de détection est définie comme la concentration en analyte fournissant une réponse qui a un facteur de confiance k fois plus élevé que l'écart-type du blanc, s_b, comme l'exprime l'équation 8-22 :

$$\text{LD} = \frac{ks_b}{m} \qquad (8\text{-}22)$$

où k est appelé le facteur de confiance et m est la sensibilité d'étalonnage. Habituellement, on choisit un facteur k de 2 ou 3. Une valeur de $k = 2$ correspond à un niveau de confiance de 92,1%, alors qu'une valeur de $k = 3$ correspond à un niveau de confiance de 98,3%.[24]

Les limites de détection publiées par les chercheurs ou les fabricants d'appareils de mesure peuvent ne pas s'appliquer aux échantillons réels. Les valeurs indiquées sont généralement mesurées sur des étalons idéaux avec des appareils optimisés. Toutefois, ces limites sont utilisées pour comparer des méthodes ou des appareils.

8E-2 Le domaine dynamique linéaire

Le **domaine dynamique linéaire** d'une méthode analytique se réfère au domaine de concentration que l'on peut déterminer à l'aide d'une courbe d'étalonnage linéaire (voir figure 8-14). La limite inférieure du domaine dynamique est généralement considérée comme limite de détection. La limite supérieure se définit habituellement comme la concentration à partir de laquelle le signal analytique ou la pente de la courbe d'étalonnage s'écarte de la relation linéaire d'une quantité spécifiée. En général, on considère

[24] Voir J. D. Ingle Jr et S. R. Crouch, *Spectrochemical Analysis*, Upper Saddle River, NJ : Prentice-Hall, 1988, p. 174.

qu'un écart de 5% à la linéarité détermine la limite supérieure. Des écarts à la linéarité sont fréquents à haute concentration à cause de réponses non idéales du détecteur ou d'effets chimiques. Quelques techniques analytiques, comme la spectrophotométrie d'absorption, ne sont linéaires que sur 1 ou 2 ordres de grandeur. D'autres méthodes, comme la spectrométrie de masse, peuvent être linéaires sur 4 ou 5 puissances de 10.

Il est préférable qu'une courbe d'étalonnage soit linéaire à cause de sa simplicité mathématique et parce qu'elle permet de détecter une réponse anormale. Avec une courbe d'étalonnage linéaire, on a besoin de moins d'étalons et on peut employer une procédure de régression linéaire. On utilise souvent des courbes d'étalonnage non linéaires, mais cela nécessite plus d'étalons pour établir la fonction d'étalonnage que dans le cas linéaire. Un grand domaine dynamique linéaire est souhaitable, car cela permet de déterminer un grand domaine de concentrations sans dilution des échantillons, ce qui prend du temps et peut être une source d'erreur. Par exemple, lors du dosage du sodium dans le sérum sanguin, on n'a besoin que d'un petit domaine dynamique parce que les variations de la teneur en sodium chez les humains sont très faibles.

8E-3 L'assurance qualité des résultats analytiques

Lorsqu'on applique des méthodes analytiques à des problèmes du monde réel, il faut évaluer constamment la qualité des résultats ainsi que l'efficacité de l'appareillage. Les principales activités qui y sont associées sont le contrôle de qualité, la validation des résultats et le compte rendu.[25] On décrit brièvement chacun de ces points.

Les cartes de contrôle

Une **carte de contrôle** est un graphique séquentiel d'une caractéristique qui est un critère de qualité.

Une **carte de contrôle*** est un graphique séquentiel d'un critère de qualité qui est important en assurance qualité. La carte montre également les limites statistiques de variation qui sont tolérables pour le critère qui est mesuré.

Comme exemple, on considère le contrôle des performances d'une balance analytique récente. On peut contrôler l'exactitude et la précision de la balance en mesurant périodiquement la masse d'un étalon. On détermine ensuite si les mesures effectuées plusieurs jours consécutifs sont comprises entre certaines limites qui encadrent la masse de référence, à savoir la **limite de contrôle supérieure** (LCS) et la **limite de contrôle inférieure** (LCI)*, qui sont définies par

$$\text{LCS} = \mu + \frac{3\sigma}{\sqrt{N}}$$

$$\text{LCI} = \mu - \frac{3\sigma}{\sqrt{N}}$$

où μ est la moyenne de la population des mesures de masse, σ, l'écart-type de la population de ces mesures et N, le nombre de mesures obtenues pour chaque échantillon. La moyenne de la population et l'écart-type de la masse étalon doivent avoir été estimés dans des études préliminaires. Notez que les limites LCS et LCI sont situées à trois écarts-types de part et d'autre de la moyenne de la population et forment un domaine à l'intérieur duquel la probabilité de trouver une masse mesurée est de 99,7%.

La figure 8-15 est un exemple de carte de contrôle instrumentale pour une balance analytique. Pendant 24 jours consécutifs, on a recueilli des mesures de masse en utilisant une masse étalon de 20,000 g garantie par le *National Institute of Standards and Technology*. Chaque jour, on a effectué cinq mesures. À partir d'expériences

[25] Pour plus d'informations, voir J. K. Taylor, *Quality Assurance of Chemical Measurements*. Chelsea, MI : Lewis Publishers, 1987.

*N.d.tr. : en anglais : *control chart*.

*N.d.tr. : en anglais : *upper control limit (UCL)* et *lower control limit (LCL)*.

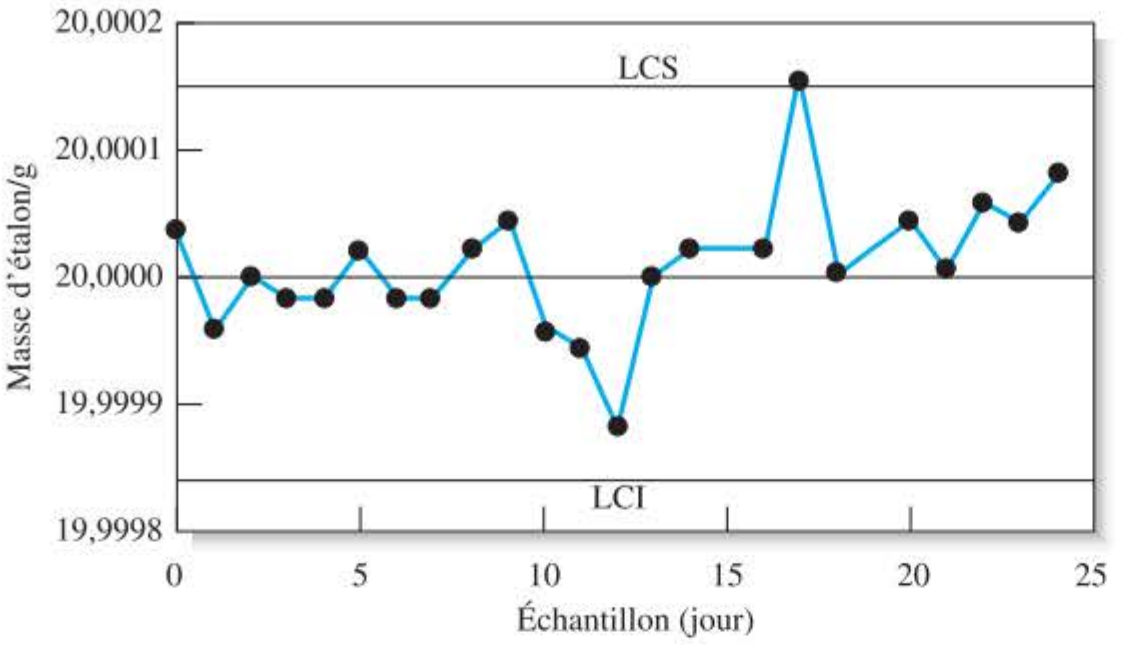
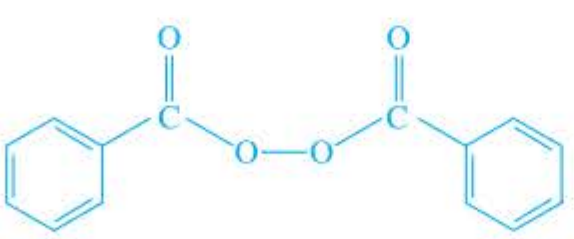


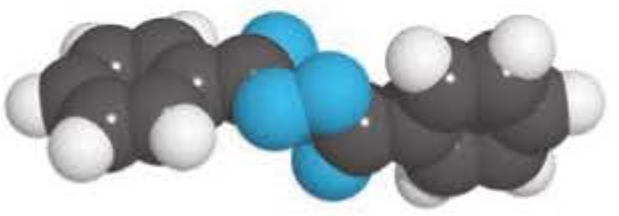
Figure 8-15 Carte de contrôle d'une balance analytique récente. Les résultats semblent fluctuer normalement autour de la valeur moyenne, à l'exception du 17e jour. Une enquête a mené à la conclusion que le point erratique résultait d'un plateau de balance mal nettoyé. LCS = limite de contrôle supérieure ; LCI = limite de contrôle inférieure.

indépendantes, on a estimé que la moyenne et l'écart-type de la population valaient respectivement μ = 20,000 g et σ = 0,00012 g. Pour la moyenne de cinq mesures, $3 \times \frac{0,00012}{\sqrt{5}} = 0,00016$. Dès lors, LCS = 20,00016 g et LCI = 19,99984 g. Avec ces valeurs et les masses moyennes journalières, on a construit la carte de contrôle qui est représentée sur la **figure 8-15**. Tant que la moyenne de l'échantillon reste comprise entre la LCI et la LCS, on dit que la balance est sous **contrôle statistique**. Le 17e jour, la balance s'est trouvée hors contrôle, et on a essayé d'en trouver la cause. Dans cet exemple, la balance n'avait pas été nettoyée convenablement le 17e jour et il y avait de la poussière sur son plateau. Des écarts systématiques à la moyenne sont relativement faciles à repérer sur une carte de contrôle.

Dans un autre exemple, on a utilisé une carte de contrôle pour suivre la production d'une préparation à base de peroxyde de benzoyle qui est utilisée pour le traitement de l'acné. Le peroxyde de benzoyle est un bactéricide qui est efficace lorsqu'on l'applique sur la peau sous forme d'une crème ou d'un gel contenant 10% de principe actif. Comme l'usage de ces substances est réglementé par la *Food and Drug Administration* (*FDA*), la concentration en peroxyde de benzoyle doit être contrôlée et maintenue sous contrôle statistique. Le peroxyde de benzoyle est un oxydant qui peut réagir avec un excès d'iodure pour former de l'iode que l'on titre par du thiosulfate de sodium étalon, ce qui donne une mesure du peroxyde de benzoyle contenu dans l'échantillon.



Structure du peroxyde de benzoyle.



Modèle moléculaire du peroxyde de benzoyle.

La carte de contrôle de la **figure 8-16** montre les résultats de l'analyse de 89 cycles de production mesurés quotidiennement sur une crème contenant théoriquement 10% de peroxyde de benzoyle. Chaque échantillon correspond au pourcentage moyen en peroxyde de benzoyle déterminé à partir des résultats de cinq titrages différents d'échantillons analytiques de la crème.

La carte de contrôle montre que jusqu'au 83e jour, le procédé de fabrication était sous contrôle statistique, avec des quantités de peroxyde de benzoyle fluctuant normalement. Le 83e jour, le système est passé hors contrôle, avec une augmentation systématique spectaculaire au-delà de la LCS. Cette augmentation a posé un problème considérable à la chaîne de production jusqu'à ce qu'on en découvre la cause et qu'on y remédie. Ces exemples montrent comment les cartes de contrôle sont efficaces pour présenter des données de contrôle de qualité dans diverses situations.

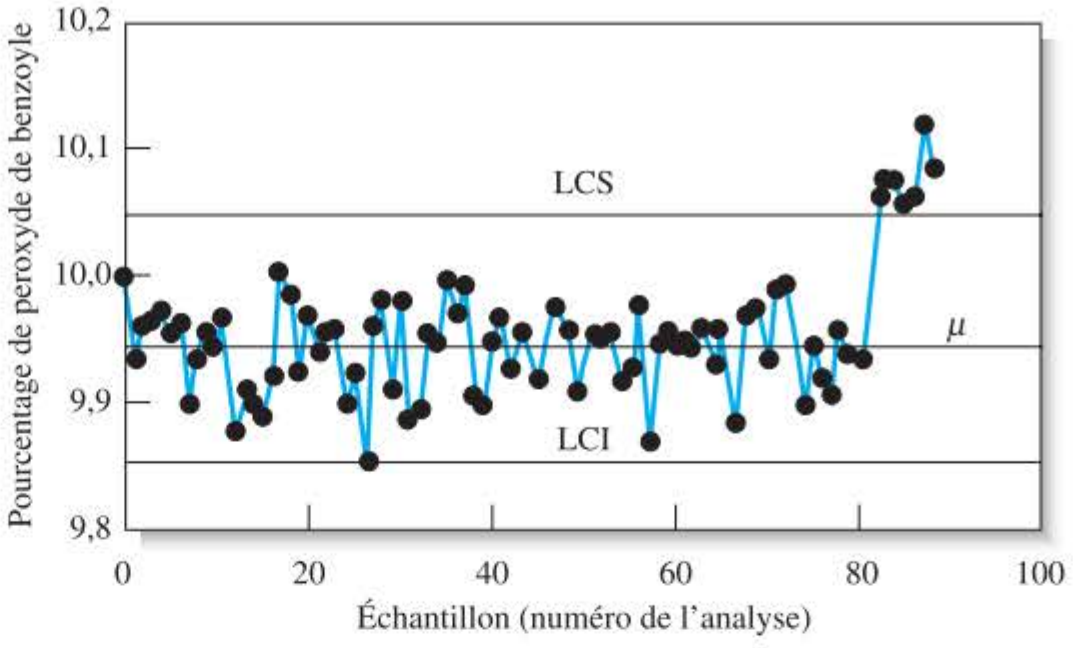


Figure 8-16 Carte de contrôle de la concentration en peroxyde de benzoyle dans une préparation commerciale contre l'acné. Le procédé de fabrication a dérivé hors contrôle statistique à partir du 83e échantillon et a montré un écart systématique de la concentration moyenne.

La validation

La validation détermine l'adéquation d'une analyse pour fournir l'information recherchée. Elle peut s'appliquer aux échantillons, aux méthodologies et aux données. La validation est souvent effectuée par l'analyste, mais peut aussi être faite par le personnel de supervision.

On utilise souvent la validation d'échantillons pour accepter des échantillons en tant que membres de la population étudiée, pour admettre des échantillons à la mesure, pour établir l'authenticité d'échantillons et pour décider si un nouvel échantillonnage est nécessaire. Au cours du processus de validation, on peut rejeter des échantillons à cause de doutes sur l'identité de l'échantillon, de doutes sur la manipulation de l'échantillon, ou si l'on sait que la méthode de récolte de l'échantillon était douteuse ou inappropriée. Par exemple, la contamination d'échantillons de sang pendant leur prélèvement comme preuve lors d'une autopsie pourrait conduire au rejet des échantillons.

Il y a plusieurs manières différentes de valider des méthodes analytiques. Quelques-unes sont discutées dans le paragraphe 5B-4. Les méthodes les plus courantes comprennent l'analyse de matériaux de référence lorsqu'ils sont disponibles, l'analyse par une méthode analytique différente, l'analyse d'échantillons « enrichis » et l'analyse d'échantillons synthétiques dont la composition chimique est proche de celle des échantillons analysés. Les analystes individuels et les laboratoires doivent souvent démontrer périodiquement la validité des méthodes et des techniques utilisées.

La validation des données constitue l'étape finale avant la publication des résultats. On commence avec la validation des échantillons et des méthodes utilisées. Ensuite, les données sont présentées avec les limites d'incertitude statistiquement valables après un contrôle minutieux pour éliminer les erreurs d'échantillonnage et de manipulation d'échantillons, d'exécution de l'analyse, d'identification des échantillons et d'utilisation des calculs.

Comptes-rendus des résultats analytiques

Les formats et les procédures des comptes-rendus spécifiques varient d'un laboratoire à l'autre. Toutefois, on peut mentionner ici quelques directives générales. Autant que possible, les comptes-rendus doivent être conformes aux bonnes pratiques de laboratoire.[26]

En général, on doit publier les résultats d'analyse sous forme de la moyenne et de l'écart-type. Parfois, on donne l'écart-type de la moyenne au lieu de celui de l'ensemble des données. Les deux sont acceptables pour autant qu'on spécifie clairement les grandeurs présentées. On peut également présenter l'intervalle de confiance autour de la moyenne. Habituellement, le niveau de confiance à 95% est un compromis raisonnable entre un jugement trop laxiste et trop restrictif. À nouveau, l'intervalle et son niveau de confiance doivent être clairement explicités. Il faut également inclure les résultats des divers tests sur les données, ainsi que le rejet de tout résultat excentrique selon le critère de rejet.

---

[26] J. K. Taylor, *Quality Assurance of Chemical Measurements*, Chelsea, MI: Lewis Publishers, 1987, p. 113-114.

Les chiffres significatifs sont très importants dans la présentation des résultats et doivent se baser sur l'analyse statistique des données. Lorsque c'est possible, il faut suivre la convention des chiffres significatifs vue dans le paragraphe 6D-1 et arrondir les résultats en respectant soigneusement les règles.

Si possible, la présentation graphique doit indiquer des barres d'erreur sur les points des données pour indiquer leur imprécision. Certains logiciels graphiques permettent de choisir diverses barres d'erreur de $\pm 1s$, $\pm 2s$, etc. alors que d'autres logiciels sélectionnent automatiquement la taille des barres d'erreur. Le cas échéant, on peut également présenter l'équation de régression et sa statistique.

La validation et le compte-rendu des résultats analytiques ne constituent pas la partie la plus fascinante d'une analyse, mais ils peuvent être considérés comme une des parties les plus importantes parce que la validation donne confiance dans les conclusions finales. Le compte-rendu est souvent la partie « publique » de la procédure et peut être mis en lumière lors d'auditions, de procès, d'applications de brevets et d'autres événements.

SUR LE WEB

Utilisez un moteur de recherche pour trouver la **méthode des additions connues**. Identifiez cinq techniques instrumentales (par exemple, spectrométrie d'absorption atomique ou chromatographie en phase gazeuse) qui font appel à la méthode des additions connues et donnez les références d'un site internet ou d'un article de périodique scientifique pour chaque technique. Décrivez en détail une des méthodes, avec la technique expérimentale, l'analyte, la matrice de l'échantillon et les procédures de traitement de données (additions simples ou multiples).

QUESTIONS ET PROBLÈMES

***8-1.** Il faut évaluer la teneur en fer en ppm dans un échantillon de 0,005 g de roche. Déterminez le type d'analyse et le type de constituant.

8-2. À quoi sert l'étape d'échantillonnage dans une analyse ?

***8-3.** Décrivez les étapes d'un échantillonnage.

8-4. Quels facteurs déterminent la masse d'un échantillon brut ?

***8-5.** Lors du dosage du calcium dans un échantillon de calcaire du *NIST,* on a obtenu les résultats suivants : %CaO = 50,33 ; 50,22 ; 50,36 ; 50,21 et 50,44. On a ensuite examiné cinq échantillons bruts d'un chargement de calcaire pour lesquels on a trouvé ces pourcentages moyens en CaO : 49,53 ; 50,12 ; 49,60 ; 49,87 et 50,49. Calculez l'écart-type relatif associé à l'étape d'échantillonnage.

8-6. Pour assurer sa conservation en rayon, un comprimé pharmaceutique doit être recouvert d'une pellicule qui pèse au moins 3,00 mg. Un échantillonnage aléatoire montre que 14 comprimés sur 250 ne répondent pas à cette exigence.

(a) Utilisez cette information pour estimer l'écart-type relatif associé à la mesure.

(b) Quel est l'intervalle de confiance à 95% pour le nombre de comprimés défectueux ?

(c) En admettant que le pourcentage de rejet soit constant, combien de comprimés faut-il prendre pour avoir un écart-type relatif de 5% dans cette mesure ?

***8-7.** Des modifications de la méthode d'enrobage des comprimés du problème 8-6 ont permis d'abaisser le pourcentage de rebut de 5,6% à 2,0%. Combien de comprimés faut-il examiner si l'on souhaite que l'écart-type relatif associé à la mesure soit de

*(a) 20% ? (b) 12% ? (c) 7% ? (d) 2% ?

8-8. Suite à la mauvaise manipulation d'une cargaison de 750 caisses de vin, quelques bouteilles sont cassées. Un expert de l'assurance a proposé de rembourser 20,8% de la valeur du lot en se basant sur un échantillon aléatoire de 250 bouteilles dont 52 étaient fêlées ou cassées. Calculez

(a) l'écart-type relatif de l'évaluation de l'expert.

(b) l'écart-type absolu pour les 750 caisses (12 bouteilles par caisse).

(c) l'intervalle de confiance à 90% pour le nombre total de bouteilles.

(d) la taille d'un échantillon aléatoire nécessaire pour avoir un écart-type relatif de 5,0% en admettant un taux de casse d'environ 21%.

***8-9.** On considère qu'environ 15% des particules d'un chargement de minerai argentifère sont constitués d'argyrose, Ag_2S ($d = 7{,}3$ g cm^{-3}, 87% Ag), le reste étant de la silice ($d = 2{,}6$ g cm^{-3}) et ne contenant pratiquement pas d'argent.

(a) Calculez le nombre de particules qu'il faut prélever pour constituer l'échantillon brut si l'écart-type relatif associé à l'échantillonnage ne peut pas dépasser 2%.

(b) Estimez la masse de l'échantillon brut, en admettant que les particules sont sphériques et ont un diamètre moyen de 3,5 mm.

(c) L'échantillon prélevé pour analyse doit peser 0,500 g et contenir le même nombre de particules que l'échantillon brut. Jusqu'à quel diamètre doit-on réduire les particules pour satisfaire à ces critères ?

8-10. Lors du dosage du plomb dans un échantillon de peinture, on sait que la variance d'échantillonnage vaut 10 ppm et que la variance de mesure vaut 4 ppm. On considère deux schémas d'échantillonnage :
Schéma a : prenez 5 incréments d'échantillon et mélangez-les. Effectuez une analyse en double exemplaire de l'échantillon mélangé.
Schéma b : prenez 3 incréments d'échantillon et effectuez une analyse en double exemplaire de chacun.
Quel processus aura la plus faible variance de la moyenne ?

***8-11.** Les données du tableau suivant représentent les concentrations en glucose dans le sérum sanguin d'un patient adulte. Pendant 4 jours consécutifs, on a prélevé un échantillon sanguin du patient et on l'a analysé en triple exemplaire. La variance pour un échantillon donné est une estimation de la variance de mesure, alors que la variance d'un jour à l'autre reflète à la fois la variance de mesure et la variance d'échantillonnage.

Jour	Concentration en glucose/ mg/100 mL		
1	62	60	63
2	58	57	57
3	51	47	48
4	54	59	57

(a) Faites une analyse de la variance et déterminez si les concentrations moyennes varient significativement d'un jour à l'autre.
(b) Estimez la variance de l'échantillonnage.
(c) Quel est le meilleur moyen de diminuer la variance globale ?

8-12. Le vendeur d'une concession d'exploitation minière a prélevé un échantillon aléatoire de minerai qui pèse environ 2 kg et a un diamètre particulaire moyen de 5,0 mm. On constate que environ 1% de l'échantillon est constitué d'argyrose (problème 8-9) et que le reste a une masse volumique de 2,6 g/cm^3 et ne contient pas d'argent. L'acheteur potentiel veut connaître la teneur en argent de la concession avec une erreur relative inférieure à 5%. Déterminez si le vendeur a fourni un échantillon assez grand pour permettre cette évaluation. Donnez les détails de votre analyse.

***8-13.** Une méthode de dosage du corticostéroïde acétate de méthylprednisolone en solution, obtenu à partir de préparations pharmaceutiques, a donné une valeur moyenne de 3,7 mg/mL avec un écart-type de 0,3 mg/mL. Pour le contrôle de qualité, l'incertitude relative sur la concentration ne peut pas dépasser 3%. Combien d'échantillons de chaque lot doit-on analyser pour s'assurer que l'écart-type relatif ne dépasse pas 7% au niveau de confiance de 95% ?

8-14. La concentration en ion sulfate dans une eau minérale peut être déterminée en mesurant la turbidité qui résulte de l'addition d'un excès de $BaCl_2$ à une quantité mesurée de l'échantillon. Un turbidimètre, l'appareil utilisé pour cette analyse, a été étalonné à l'aide d'une série de solutions étalons de Na_2SO_4. Les données suivantes de c_x, la concentration en sulfate, ont été obtenues lors de l'étalonnage :

c_x en mg SO_4^{2-}/L	Lecture du turbidimètre, L
0,00	0,06
5,00	1,48
10,00	2,28
15,0	3,98
20,0	4,61

Supposez qu'il y a une relation linéaire entre la lecture de l'appareil et la concentration.
(a) Portez les données en graphique et tracez au jugé une droite passant par les points.
(b) Par les moindres carrés, calculez la pente et l'ordonnée à l'origine pour la meilleure droite qui passe entre les points.
(c) Comparez la droite issue de la relation établie en (b) et celle obtenue en (a).
(d) Effectuez une analyse de variance (ANOVA) et calculez la valeur de L^2, la valeur ajustée de L^2 et la portée de la régression. Commentez ces valeurs.
(e) Calculez la concentration en sulfate dans un échantillon pour lequel la lecture du turbidimètre vaut 2,84. Calculez l'écart-type absolu du résultat ainsi que le coefficient de variation.
(f) Répétez les calculs de (e) en supposant que 2,84 est la moyenne de six lectures.

8-15. On a obtenu les données suivantes en étalonnant une électrode à membrane sélective au calcium pour la détermination du pCa. On sait qu'il existe une relation linéaire entre le potentiel E et le pCa.

pCa = – log[Ca^{2+}]	E/mV
5,00	– 53,8
4,00	– 27,7
3,00	+ 2,7
2,00	+ 31,9
1,00	+ 65,1

(a) Portez les données en graphique et tracez au jugé une droite passant par les points.
*(b) Établissez une équation des moindres carrés pour la meilleure droite passant par les points. Tracez cette droite.
(c) Effectuez une analyse de variance ANOVA et rapportez les statistiques données dans le tableau ANOVA. Commentez la signification des statistiques ANOVA.
*(d) Calculez le pCa d'une solution de sérum pour laquelle le potentiel d'électrode vaut 15,3 mV. Calculez les écarts-types absolu et relatif pour le pCa si le résultat provient d'une seule mesure de potentiel.

(e) Calculez les écarts-types absolu et relatif pour le pCa si la valeur en millivolts donnée en (d) est la moyenne de deux mesures. Répétez le calcul pour la moyenne de huit mesures.

8-16. Les données suivantes sont des aires de pics relatives de chromatogrammes de solutions étalons de méthylvinylcétone (MVC).

Concentration en MVC/mM	Aire relative de pic
0,500	3,76
1,50	9,16
2,50	15,03
3,50	20,42
4,50	25,33
5,50	31,97

(a) Déterminez les coefficients de la meilleure droite en utilisant la méthode des moindres carrés.
(b) Établissez le tableau ANOVA.
(c) Portez en graphique la droite des moindres carrés et les points expérimentaux.
(d) Pour un échantillon contenant de la MVC, l'aire relative de pic vaut 12,9. Calculez la concentration en MVC dans la solution.
(e) Supposez que le résultat en (d) représente une seule mesure puis la moyenne de quatre mesures. Calculez les écarts-types absolus et relatifs respectifs dans les deux cas.
(f) Répétez les calculs de (d) et (e) pour un échantillon qui a une aire de pic de 21,3.

***8-17.** On a obtenu les données du tableau ci-dessous lors du dosage colorimétrique du glucose dans un sérum sanguin.

Concentration en glucose/mM	Absorbance, A
0,0	0,002
2,0	0,150
4,0	0,294
6,0	0,434
8,0	0,570
10,0	0,704

(a) En supposant une relation linéaire entre les variables, déterminez la pente et l'ordonnée à l'origine par la méthode des moindres carrés.
(b) Que valent les écarts-types de la pente et de l'ordonnée à l'origine ? Que vaut l'erreur standard sur l'estimation ?
(c) Déterminez les intervalles de confiance à 95% de la pente et de l'ordonnée à l'origine.
(d) Un échantillon de sérum présente une absorbance de 0,413. Trouvez l'intervalle de confiance à 95% pour le glucose dans l'échantillon.

8-18. Les données du tableau suivant représentent le potentiel d'électrode E en fonction de la concentration c.

E/mV	Concentration c/M	E/mV	Concentration c/M
106	0,20000	174	0,00794
115	0,07940	182	0,00631
121	0,06310	187	0,00398
139	0,03160	211	0,00200
153	0,02000	220	0,00126
158	0,01260	226	0,00100

(a) Transformez les données en valeurs de E en fonction de $-\log c$.
(b) Portez en graphique E en fonction de $-\log c$ et déterminez la pente et l'ordonnée à l'origine par la méthode des moindres carrés. Écrivez l'équation des moindres carrés.
(c) Déterminez les limites de confiance à 95% de la pente et de l'ordonnée à l'origine.
(d) Utilisez le test F pour commenter la signification de la régression.
(e) Déterminez l'erreur standard de l'estimation, le coefficient de corrélation et le coefficient de corrélation multiple.

8-19. Lors d'une étude pour déterminer l'énergie d'activation E_A d'une réaction chimique, on a mesuré la constante de vitesse k en fonction de la température T, et on a obtenu les valeurs du tableau suivant.

Température T/K	k/s^{-1}
599	0,00054
629	0,0025
647	0,0052
666	0,014
683	0,025
700	0,064

Les données devraient obéir à un modèle linéaire de la forme $\log k = \log A - E_A/(2{,}303RT)$, où A est un facteur préexponentiel et R est la constante des gaz.
(a) Ajustez les données à une droite de la forme $\log k = a - 1000b/T$.
*(b) Déterminez la pente, l'ordonnée à l'origine et l'erreur standard sur l'estimation.
*(c) Sachant que $E_A = -b \times 2{,}303R \times 1000$, calculez l'énergie d'activation et son écart-type. (Utilisez $R = 8{,}314$ J mol^{-1} K^{-1}.)
*(d) Un modèle théorique donne $E_A = 172$ kJ mol^{-1}. Testez l'hypothèse nulle que E_A a cette valeur avec 95% de niveau de confiance.

8-20. On peut doser l'eau dans des échantillons solides par spectroscopie infrarouge. La teneur en eau des hydrates de sulfate de calcium se mesure en utilisant du carbonate de calcium comme étalon interne pour compenser des erreurs systématiques dans la procédure. On a préparé une série de solutions étalons contenant du dihydrate de sulfate de calcium et une quantité constante de l'étalon interne. On a également préparé la solution de contenu inconnu en eau avec la même quantité d'étalon interne. L'absorbance du dihydrate est mesurée à une longueur d'onde ($A_{\text{échantillon}}$) en même temps que celle de l'étalon interne à une autre longueur d'onde ($A_{\text{étalon}}$). On a obtenu les résultats suivants.

$A_{\text{échantillon}}$	$A_{\text{étalon}}$	% en eau
0,15	0,75	4,0
0,23	0,60	8,0
0,19	0,31	12,0
0,57	0,70	16,0
0,43	0,45	20,0
0,37	0,47	Inconnu

(a) Portez en graphique l'absorbance de l'échantillon ($A_{\text{échantillon}}$) en fonction du % en eau et, par la statistique de régression, déterminez si le graphique est linéaire.
(b) Portez en graphique le rapport $A_{\text{échantillon}}/A_{\text{étalon}}$ en fonction du % en eau et commentez si l'utilisation d'un étalon interne améliore la linéarité par rapport à celle de (a). Si cela améliore la linéarité, pourquoi ?
(c) Calculez le pourcentage d'eau dans l'inconnu en utilisant les données d'étalon interne.

8-21. On peut doser le potassium par spectrométrie d'émission de flamme (photométrie de flamme) en utilisant un étalon interne de lithium. On a obtenu les données suivantes pour des solutions étalons de KCl et un inconnu contenant une quantité connue de LiCl comme étalon interne. On a corrigé toutes les intensités pour le bruit de fond en soustrayant l'intensité d'un blanc.

Concentration de K/ppm	Intensité d'émission de K	Intensité d'émission de Li
1,0	10,0	10,0
2,0	15,3	7,5
5,0	34,7	6,8
7,5	65,2	8,5
10,0	95,8	10,0
20,0	110,2	5,8
Inconnu	47,3	9,1

(a) Portez en graphique l'intensité d'émission de K en fonction de la concentration de K et déterminez la linéarité par la statistique de régression.
(b) Portez en graphique le rapport de l'intensité d'émission de K à l'intensité d'émission de Li en fonction de la concentration de K et comparez la linéarité à celle de (a). Pourquoi l'étalon interne améliore-t-il la linéarité ?
*(c) Calculez la concentration de K dans l'inconnu.

8-22. On a dosé le cuivre dans un échantillon d'eau de rivière par spectrométrie d'absorption atomique et la méthode des additions connues. Pour l'addition, on a ajouté 100,0 µL d'une solution étalon de Cu 1000,0 µg/mL à 100,0 mL de solution. On a obtenu les données suivantes :
Absorbance du blanc : 0,020
Absorbance de l'échantillon : 0,520
Absorbance de l'échantillon plus addition – blanc : 1,020
(a) Calculez la concentration en cuivre dans l'échantillon.
(b) Des études ultérieures ont montré que le blanc utilisé pour obtenir ces données n'était pas adéquat et que l'absorbance réelle du blanc était de 0,100. Calculez la concentration en cuivre avec le blanc approprié et déterminez l'erreur causée par l'utilisation d'un blanc inapproprié.

***8-23.** On a utilisé la méthode des additions connues pour doser le nitrite dans un échantillon de terre. On a mélangé une portion de 1,00 mL d'échantillon avec 24,00 mL d'un réactif colorimétrique, et le nitrite s'est transformé en un produit coloré avec une absorbance de 0,300 corrigée pour le blanc. À 50,00 mL d'échantillon initial, on a ajouté 1,00 mL de solution étalon $1{,}00 \cdot 10^{-3}$ M en nitrite. Après avoir suivi le même protocole de formation de couleur, la nouvelle absorbance valait 0,530. Que valait la concentration en nitrite dans l'échantillon initial non dilué ?

8-24. On a obtenu les résultats d'absorption atomique suivants lors du dosage du Zn dans un comprimé multivitaminé. Toutes les valeurs d'absorbance ont été corrigées pour le blanc adéquat (c_{Zn} = 0,0 ng/mL). La valeur moyenne du blanc était 0,0000 avec un écart-type de 0,0047 unité d'absorbance.

c_{Zn}/ng mL^{-1}	A
5,0	0,0519
5,0	0,0463
5,0	0,0485
10,0	0,0980
10,0	0,1033
10,0	0,0925
Échantillon de comprimé	0,0672
Échantillon de comprimé	0,0614
Échantillon de comprimé	0,0661

(a) Calculez les valeurs des absorbances moyennes des étalons à 5,0 et 10,0 ng/mL et de l'échantillon de comprimé. Calculez les écarts-types de ces valeurs.
(b) Déterminez la meilleure droite des moindres carrés pour les points c_{Zn} = 0,0 ng/mL, 5,0 ng/mL et 10,0 ng/mL. Calculez la sensibilité d'étalonnage et la sensibilité analytique.
(c) Calculez la limite de détection pour une valeur de k égale à 3. À quel degré de confiance cela correspond-il ?
(d) Calculez la concentration de Zn dans l'échantillon de comprimé et l'écart-type sur la concentration.

8-25. On a effectué des mesures d'émission atomique pour doser le sodium dans un sérum sanguin. Les intensités d'émission suivantes ont été obtenues pour des étalons de 5,0 et 10,0 ng/mL et pour l'échantillon de sérum. Toutes les intensités d'émission ont été corrigées pour l'émission du blanc. La valeur moyenne pour l'intensité du blanc (c_{Na} = 0,0 ng/mL) valait 0,000 avec un écart-type de 0,0071 unité arbitraire.

c_{Na}/ng mL^{-1}	Intensité d'émission
5,0	0,51
5,0	0,49
5,0	0,48
10,0	1,02
10,0	1,00
10,0	0,99
Sérum	0,71
Sérum	0,77
Sérum	0,78

(a) Calculez la moyenne des valeurs des intensités d'émission des étalons à 5,0 et 10,0 ng/mL et de l'échantillon de sérum. Calculez les écarts-types de ces valeurs.

(b) Déterminez la meilleure droite des moindres carrés pour les points c_{Na} = 0,0 ng/mL, 5,0 ng/mL et 10,0 ng/mL. Calculez la sensibilité d'étalonnage et la sensibilité analytique.

*(c) Calculez la limite de détection pour des valeurs de k égales à 2 et 3. À quel degré de confiance cela correspond-il ?

(d) Calculez la concentration de Na dans l'échantillon de sérum et l'écart-type sur la concentration.

8-26. Les données suivantes représentent des mesures effectuées sur un processus pendant 30 jours, avec une mesure par jour. En admettant que 30 mesures suffisent pour que $\bar{x} \rightarrow \mu$ et $s \rightarrow \sigma$, calculez la moyenne des valeurs, l'écart-type et les limites de contrôle supérieure et inférieure. Portez en graphique les points des données et les quantités statistiques, et déterminez si le processus est toujours sous contrôle statistique.

Jour	Valeur	Jour	Valeur	Jour	Valeur
1	49,8	11	49,5	21	58,8
2	48,4	12	50,5	22	51,3
3	49,8	13	48,9	23	50,6
4	50,8	14	49,7	24	48,8
5	49,6	15	48,9	25	52,6
6	50,2	16	48,8	26	54,2
7	51,7	17	48,6	27	49,3
8	50,5	18	48,1	28	47,9
9	47,7	19	53,8	29	51,3
10	50,3	20	49,6	30	49,3

***8-27.** Le tableau suivant donne les moyennes d'échantillon et les écart-types pour 6 mesures quotidiennes de la pureté d'un polymère dans un processus. La pureté a été contrôlée pendant 24 jours. Déterminez la moyenne générale et l'écart-type des mesures, et établissez une carte de contrôle comportant les limites de contrôle supérieure et inférieure. L'une des moyennes indique-t-elle une perte du contrôle statistique ?

Jour	Moyenne	Écart-type	Jour	Moyenne	Écart-type
1	96,50	0,80	13	96,64	1,59
2	97,38	0,88	14	96,87	1,52
3	96,85	1,43	15	95,52	1,27
4	96,64	1,59	16	96,08	1,16
5	96,87	1,52	17	96,48	0,79
6	95,52	1,27	18	96,63	1,48
7	96,08	1,16	19	95,47	1,30
8	96,48	0,79	20	96,43	0,75
9	96,63	1,48	21	97,06	1,34
10	95,47	1,30	22	98,34	1,60
11	97,38	0,88	23	96,42	1,22
12	96,85	1,43	24	95,99	1,18

8-28. Problème-défi. Zwanziger et Sârbu[27] ont mené une étude pour valider des méthodes analytiques et des appareils. Les données suivantes sont des résultats obtenus lors du dosage du mercure dans des déchets solides par spectroscopie d'absorption atomique en utilisant deux méthodes de préparation d'échantillon différentes : un traitement par micro-ondes et un traitement traditionnel.

x, concentration en mercure /ppm (traditionnel)	y, concentration en mercure /ppm (micro-ondes)
7,32	5,48
15,80	13,00
4,60	3,29
9,04	6,84
7,16	6,00
6,80	5,84
9,90	14,30
28,70	18,80

(a) Effectuez une analyse des moindres carrés sur les données du tableau, en supposant que la méthode traditionnelle (x) est la variable indépendante. Calculez la pente, l'ordonnée à l'origine, la valeur de R^2, l'erreur standard et toute autre statistique pertinente.

(b) Portez en graphique les résultats obtenus en (a) et donnez l'équation de la droite de régression.

(c) Refaites l'analyse de régression en supposant que le traitement par micro-ondes (y) est la variable indépendante et déterminez les statistiques correspondantes.

(d) Portez en graphique les résultats obtenus en (c) et donnez l'équation de la droite de régression.

(e) Comparez les équations de régression obtenues en (b) et en (d). Pourquoi sont-elles différentes ?

(f) Y a-t-il conflit entre la procédure que vous venez d'effectuer et les hypothèses de la méthode des moindres carrés ? Quel type d'analyse statistique serait plus approprié que la méthode des moindres carrés pour traiter des ensembles de données de ce type ?

(g) Recherchez l'article de la référence 27 et comparez vos résultats avec ceux de l'article pour l'exemple 4 du tableau 2. Notez que vos résultats en (d) diffèrent de ceux des auteurs. Quelle est l'explication la plus plausible pour cette divergence ?

(h) Téléchargez les données du tableau 1 de la référence 27 du chapitre 8 dans **www.cengage.com/chemistry/skoog/fac9**, et effectuez le même type d'analyse pour l'exemple 1 et l'exemple 3. Comparez vos résultats avec ceux du tableau 2 de l'article. Notez que dans l'exemple 3, vous devez inclure les 37 paires de données.

(i) Quelles autres méthodes de comparaison de données sont suggérées dans l'article ?

(j) Qu'implique le fait que la pente n'est pas égale à un lors de la comparaison de deux méthodes par régression linéaire ? Qu'implique le fait que l'ordonnée à l'origine ne soit pas nulle ?

[27] H. W. Zwanziger et C. Sârbu, *Anal. Chem.*, **1998**, *70*, 1277, **DOI**: 10.1021/ac970926y.

PARTIE II

Les équilibres chimiques

Chapitre 9
Les solutions aqueuses et les équilibres chimiques

Chapitre 10
Effet des électrolytes sur les équilibres chimiques

Chapitre 11
Résolution de problèmes d'équilibre pour des systèmes complexes

CHAPITRE 9

Les solutions aqueuses et les équilibres chimiques

La plupart des techniques analytiques requièrent un état d'équilibre chimique. À l'équilibre, la vitesse de la transformation directe est égale à celle de la transformation inverse. La photo à droite montre la magnifique formation naturelle appelée « Niagara gelé » dans le *Mammoth Cave National Park* du Kentucky. Lorsque l'eau suinte à la surface calcaire de la grotte, le carbonate de calcium se dissout dans l'eau selon l'équilibre chimique

$$CaCO_3(s) + CO_2(g) + H_2O(l) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + 2HCO_3^-(aq)$$

En circulant, l'eau se sature en carbonate de calcium. Lorsque le dioxyde de carbone s'échappe, la réaction inverse est favorisée, et les formations de calcaire qui se déposent ont des formes régies par le trajet de l'eau qui s'écoule. Les stalactites et les stalagmites constituent des exemples de formations similaires que l'on trouve là où de l'eau saturée en carbonate de calcium s'égoutte du plafond sur le sol de grottes pendant des siècles.

© Jim Roshan

Ce chapitre présente une approche fondamentale de l'équilibre chimique, incluant des calculs de composition chimique et de concentrations d'équilibre pour des systèmes acido-basiques monoprotiques. On présente aussi les solutions tampons qui sont extrêmement importantes dans de nombreux domaines scientifiques et on décrit les propriétés de ces solutions.

9A LA COMPOSITION CHIMIQUE DES SOLUTIONS AQUEUSES

L'eau est le solvant le plus abondant disponible sur terre. Elle se purifie facilement et n'est pas toxique. C'est pourquoi on l'utilise souvent comme milieu réactionnel pour les analyses chimiques.

9A-1 Classification des solutions d'électrolytes

La plupart des solutés que nous étudierons sont des **électrolytes** qui forment des ions lorsqu'on les dissout dans l'eau (ou dans certains autres solvants), ce qui rend les solutions conductrices de l'électricité. Les **électrolytes forts** se dissocient de manière pratiquement complète dans le solvant, alors que les **électrolytes faibles** ne se dissocient que partiellement. Cela signifie qu'une solution d'électrolyte faible conduit moins bien l'électricité qu'une solution contenant la même concentration d'électrolyte

TABLEAU 9-1

Classification des électrolytes

Forts	Faibles
1. Les acides inorganiques tels que HNO_3, $HClO_4$, H_2SO_4*, HCl, HI, HBr, $HClO_3$, $HBrO_3$	1. Beaucoup d'acides inorganiques, comme H_2CO_3, H_3BO_3, H_3PO_4, H_2S, H_2SO_3
2. Les hydroxydes alcalins et alcalino-terreux	2. La plupart des acides organiques
3. La plupart des sels	3. L'ammoniac et la plupart des bases organiques
	4. Les halogénures, les cyanures et les thiocyanates de Hg, Zn et Cd

* H_2SO_4 est complètement dissocié en ions HSO_4^- et H_3O^+, c'est pourquoi il est classé comme électrolyte fort. Cependant, il faut noter que l'ion HSO_4^- est un électrolyte faible qui n'est que partiellement dissocié en SO_4^{2-} et H_3O^+.

fort. Le **tableau 9-1** montre divers solutés qui se comportent dans l'eau comme des électrolytes forts et faibles. Parmi les électrolytes forts, on trouve des acides, des bases et des sels.

Un **sel** est produit lors de la réaction d'un acide avec une base. Citons par exemple NaCl, Na_2SO_4 et CH_3COONa (acétate de sodium).

9A-2 Acides et bases

Un **acide** est une substance capable de donner des protons ; une **base** est une substance susceptible d'accepter des protons.

En 1923, deux chimistes, J. N. Brönsted au Danemark et J. M. Lowry en Angleterre, ont proposé indépendamment une théorie du comportement acido-basique qui est particulièrement utile en chimie analytique. Selon la théorie de Brönsted-Lowry, un **acide** est un donneur de proton et une **base** est un accepteur de proton. Pour qu'une molécule se comporte comme un acide, il faut qu'elle rencontre un accepteur de proton (ou base). De même, une molécule qui peut accepter un proton se comporte comme une base si elle rencontre un acide.

Un acide ne cède ses protons qu'à un accepteur de protons (une base). De même, une base n'accepte des protons que d'un donneur de protons (un acide).

Acides et bases conjugués

Une particularité importante du concept de Brönsted-Lowry réside dans l'idée que, lorsqu'un acide cède un proton, il se forme une entité capable de capter un proton qu'on appelle la **base conjuguée** de l'acide correspondant. Ainsi, lorsque l'espèce $acide_1$ cède un proton, l'espèce $base_1$ se forme, comme le montre la réaction

Une **base conjuguée** se forme lorsqu'un acide perd un proton. Par exemple, l'ion acétate est la base conjuguée de l'acide acétique.

$$acide_1 \rightleftharpoons base_1 + proton$$

Un **acide conjugué** se forme lorsqu'une base accepte un proton. Ainsi, l'ion ammonium est l'acide conjugué de l'ammoniac.

On appelle $acide_1$ et $base_1$ un **couple acide-base conjugués**.

De même, toute base accepte un proton pour former son **acide conjugué** :

$$base_2 + proton \rightleftharpoons acide_2$$

Une substance ne peut avoir un comportement acide qu'en présence d'une base, et réciproquement.

Lorsqu'on combine ces deux processus, il en résulte une réaction acido-basique, ou réaction de **neutralisation** :

$$acide_1 + base_2 \rightleftharpoons base_1 + acide_2$$

Cette réaction se poursuit jusqu'à un point qui dépend des tendances relatives des deux bases à capter un proton (ou des deux acides à céder un proton). Les équations 9-1 à 9-4 donnent des exemples de relations acide-base conjugués.

De nombreux solvants sont donneurs ou accepteurs de proton, et peuvent donc conférer un comportement acide ou basique aux solutés qui y sont dissous. Par exemple,

dans une solution aqueuse d'ammoniac, l'eau peut donner un proton et agit comme un acide par rapport au soluté :

$$\underset{\text{base}_1}{NH_3} + \underset{\text{acide}_2}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\substack{\text{acide}_1\\\text{conjugué}}}{NH_4^+} + \underset{\substack{\text{base}_2\\\text{conjuguée}}}{OH^-} \qquad (9\text{-}1)$$

Dans cette réaction, l'ammoniac ($base_1$) réagit avec l'eau ($acide_2$) pour donner son acide conjugué, l'ion ammonium ($acide_1$), et l'ion hydroxyde, qui est la base conjuguée ($base_2$) de l'eau considérée comme acide.

D'autre part, l'eau se comporte comme un capteur de proton, c'est-à-dire comme une base, dans une solution aqueuse d'acide nitreux :

$$\underset{\text{base}_1}{H_2O} + \underset{\text{acide}_2}{HNO_2} \rightleftharpoons \underset{\text{acide}_1}{H_3O^+} + \underset{\text{base}_2}{NO_2^-} \qquad (9\text{-}2)$$

La base conjuguée de l'acide HNO_2 est l'ion nitrite. L'acide conjugué de l'eau est le proton hydraté qu'on écrit H_3O^+. On appelle cette espèce l'**ion hydronium** ; il est constitué d'un proton lié par covalence à une molécule d'eau. Dans les solutions aqueuses de protons, il existe également des hydrates d'ordre supérieur, comme $H_5O_2^+$, $H_9O_4^+$, et la structure en cage dodécaédrique représentée sur la **figure 9-1**. Toutefois, en pratique, on utilise généralement la notation H_3O^+, ou plus simplement H^+, pour désigner le proton dans les équations chimiques.

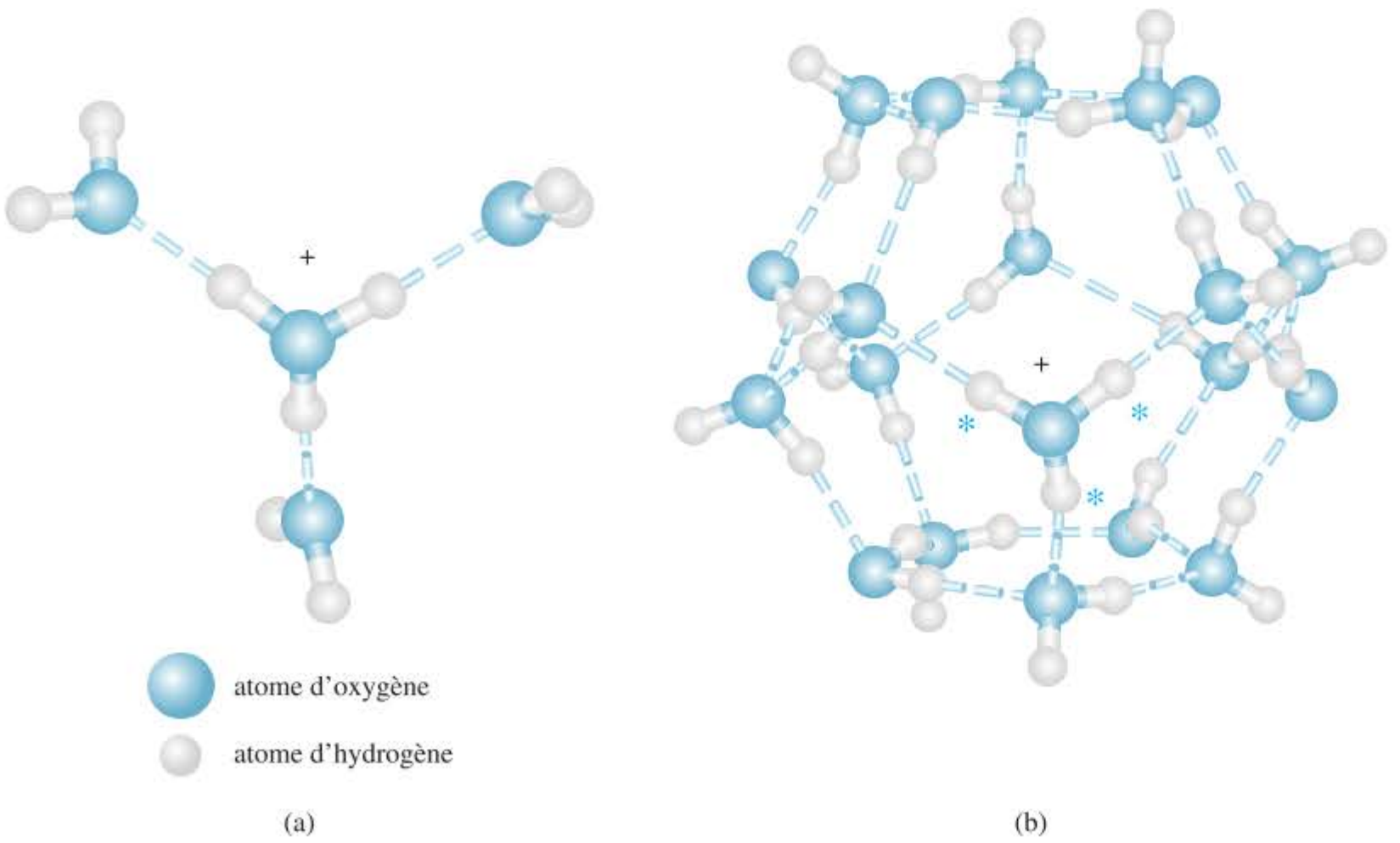


Figure 9-1 Structures possibles de l'ion hydronium. (a) L'espèce $H_9O_4^+$ a été observée à l'état solide et semble constituer une forme importante en solution aqueuse. (b) L'espèce $(H_2O)_{20}H^+$ présente une structure en cage dodécaédrique. Le proton supplémentaire, qui peut être n'importe lequel des trois marqués d'un astérisque, peut se déplacer à la surface du dodécaèdre en étant transféré à une molécule d'eau adjacente.

© Hulton-Deutsch Collection/CORBIS

Svante Arrhénius (1859-1927), un chimiste suédois, a formulé nombre des premiers concepts de base relatifs à la dissociation ionique en solution. Ses idées n'ont pas été admises immédiatement. En fait, il a reçu le grade le plus bas pour sa thèse de doctorat en 1884. En 1903, Arrhénius a reçu le prix Nobel de Chimie pour ses idées révolutionnaires. Il fut l'un des premiers scientifiques à suggérer l'existence d'une relation entre la quantité de dioxyde de carbone présent dans l'atmosphère et la température moyenne du globe, un phénomène connu depuis sous le nom d'**effet de serre**. Vous pourriez aimer lire l'article original d'Arrhénius « *On the influence of carbonic acid in the air upon the temperature of the ground* », *London Edinburgh Dublin Philos. Mag. J. Sci.*, **1896,** *41*, 237-276.

Un acide qui a donné un proton devient une base conjuguée, capable d'en accepter un pour reformer l'acide de départ. De même, une base qui a accepté un proton devient un acide conjugué, capable de donner un proton pour reformer la base de départ. Dès lors, l'ion nitrite, l'espèce produite par la perte d'un proton de l'acide nitreux, est l'accepteur potentiel d'un proton venant d'un donneur approprié. C'est cette réaction qui explique le caractère légèrement basique des solutions aqueuses de nitrite de sodium :

$$\underset{\text{base}_1}{NO_2^-} + \underset{\text{acide}_2}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\substack{\text{acide}_1\\\text{conjugué}}}{HNO_2} + \underset{\substack{\text{base}_2\\\text{conjuguée}}}{OH^-}$$

9A-3 Les espèces amphotères

Les solutés qui possèdent à la fois les propriétés d'un acide et d'une base sont des **amphotères**. Par exemple, l'ion dihydrogénophosphate, $H_2PO_4^-$, se comporte en tant que base en présence d'un donneur de proton tel que H_3O^+ :

$$\underset{\text{base}_1}{H_2PO_4^-} + \underset{\text{acide}_2}{H_3O^+} \rightleftharpoons \underset{\text{acide}_1}{H_3PO_4} + \underset{\text{base}_2}{H_2O}$$

Dans ce cas, H_3PO_4 est l'acide conjugué de la base de départ. Par contre, en présence d'un capteur de proton tel que l'ion hydroxyde, $H_2PO_4^-$ se comporte en tant qu'acide et donne un proton pour former sa base conjugué HPO_4^{2-} :

$$\underset{\text{acide}_1}{H_2PO_4^-} + \underset{\text{base}_2}{OH^-} \rightleftharpoons \underset{\text{base}_1}{HPO_4^{2-}} + \underset{\text{acide}_2}{H_2O}$$

Les acides aminés constituent un groupe important de composés amphotères qui possèdent à la fois une fonction acide faible et une fonction base faible. Lorsqu'il est dissous dans l'eau, un acide aminé tel que la glycine subit une sorte de réaction acido-basique interne pour former un **zwitterion**,* une espèce qui porte à la fois une charge positive et une charge négative. Donc,

$$\underset{\text{glycine}}{NH_2CH_2COOH} \rightleftharpoons \underset{\text{zwitterion}}{NH_3^+CH_2COO^-}$$

Cette réaction est analogue à la réaction acido-basique entre un acide carboxylique et une amine :

$$\underset{\text{acide}_1}{R'COOH} + \underset{\text{base}_2}{R''NH_2} \rightleftharpoons \underset{\text{base}_1}{R'COO^-} + \underset{\text{acide}_2}{R''NH_3^+}$$

L'eau est l'exemple classique d'un **solvant amphiprotique**, c'est-à-dire un solvant qui peut agir soit en tant qu'acide (équation 9-1), soit en tant que base (équation 9-2), selon le soluté. D'autres solvants courants, comme le méthanol, l'éthanol et l'acide acétique anhydre, sont également amphiprotiques. Ainsi, dans le méthanol, les équilibres analogues à ceux décrits dans l'eau par les équations 9-1 et 9-2 sont

$$\underset{\text{base}_1}{NH_3} + \underset{\text{acide}_2}{CH_3OH} \rightleftharpoons \underset{\substack{\text{acide}_1\\\text{conjugué}}}{NH_4^+} + \underset{\substack{\text{base}_2\\\text{conjuguée}}}{CH_3O^-} \qquad (9\text{-}3)$$

$$\underset{\text{base}_1}{CH_3OH} + \underset{\text{acide}_2}{HNO_2} \rightleftharpoons \underset{\substack{\text{acide}_1\\\text{conjugué}}}{CH_3OH_2^+} + \underset{\substack{\text{base}_2\\\text{conjuguée}}}{NO_2^-} \qquad (9\text{-}4)$$

Un **zwitterion** est un ion qui porte à la fois une charge positive et une charge négative.

L'eau peut agir soit en tant qu'acide, soit en tant que base.

Les **solvants amphiprotiques** se comportent comme des acides en présence de solutés basiques et comme des bases en présence de solutés acides.

*N.d.tr. : *zwitterion* signifie littéralement *ion double*.

9A-4 L'autoprotolyse

L'**autoprotolyse**, appelée aussi auto-ionisation, est la réaction spontanée entre des molécules d'une substance pour donner naissance à des paires d'ions.

Les solvants amphiprotiques subissent une auto-ionisation, ou **autoprotolyse**, qui donne naissance à une paire d'espèces ioniques. L'autoprotolyse est un nouvel exemple de comportement acido-basique, comme le montrent les équations suivantes.

$$\begin{array}{llll} \text{base}_1 & + \text{acide}_2 & \rightleftharpoons \text{acide}_1 & + \text{base}_2 \\ H_2O & + H_2O & \rightleftharpoons H_3O^+ & + OH^- \\ CH_3OH & + CH_3OH & \rightleftharpoons CH_3OH_2^+ & + CH_3O^- \\ HCOOH & + HCOOH & \rightleftharpoons HCOOH_2^+ & + HCOO^- \\ NH_3 & + NH_3 & \rightleftharpoons NH_4^+ & + NH_2^- \end{array}$$

Le degré d'autoprotolyse de l'eau est très faible à la température ordinaire. En fait, les concentrations des ions hydronium et hydroxyde dans l'eau pure sont seulement de l'ordre de 10^{-7} M. Malgré les faibles valeurs de ces concentrations, la réaction de dissociation de l'eau est d'une importance capitale pour la compréhension du comportement des solutions aqueuses.

L'**ion hydronium** est le proton hydraté formé lorsque l'eau réagit avec un acide. En général, sa formule s'écrit H_3O^+, bien qu'il existe plusieurs hydrates d'ordre supérieur, comme le montre la figure 9-1.

9A-5 Forces des acides et des bases

La **figure 9-2** montre les réactions de dissociation de quelques acides usuels dans l'eau. Les deux premiers sont des **acides forts** car leur réaction avec le solvant est suffisamment complète pour qu'il ne reste plus de molécule de soluté non dissociée en solution aqueuse. Les autres sont des **acides faibles** dont la réaction avec l'eau est incomplète de sorte que leurs solutions contiennent des quantités significatives de l'acide initial et de sa base conjuguée. Notez que les acides peuvent être des cations, des anions ou des molécules électriquement neutres. Il en est de même pour les bases.

Au fur et à mesure que l'on descend dans la figure 9-2, les acides sont de plus en plus faibles. L'acide perchlorique et l'acide chlorhydrique sont complètement dissociés dans l'eau, mais l'acide acétique (CH_3COOH) n'est dissocié qu'à environ 1%. L'ion ammonium est un acide encore plus faible ; seulement environ 0,01% de cet ion est dissocié en ion hydronium et en molécule d'ammoniac. Une autre propriété générale est illustrée par la figure 9-2 : l'acide le plus faible forme la base conjuguée la plus forte ; c'est ainsi que l'ammoniac a une affinité pour les protons beaucoup plus élevée que toutes les bases qui sont au-dessus d'elle. Les ions perchlorate et chlorure n'ont aucune affinité pour les protons.

La tendance d'un solvant à accepter ou à donner des protons détermine la force du soluté acide ou basique qui y est dissous. Par exemple, les acides perchlorique et chlorhydrique sont des acides forts dans l'eau. Si c'est l'acide acétique anhydre, un accepteur de proton plus faible que l'eau, qui est utilisé *comme solvant*, ni l'acide perchlorique, ni l'acide chlorhydrique ne subissent de dissociation complète, mais par contre, il s'y établit des équilibres du type suivant :

$$\underset{\text{base}_1}{CH_3COOH} + \underset{\text{acide}_2}{HClO_4} \rightleftharpoons \underset{\text{acide}_1}{CH_3COOH_2^+} + \underset{\text{base}_2}{ClO_4^-}$$

On constate toutefois que l'acide perchlorique est 5000 fois plus fort que l'acide chlorhydrique dans ce solvant. L'acide acétique se comporte donc comme un **solvant**

Dans cet ouvrage, on utilise le symbole H_3O^+ dans les chapitres qui traitent des équilibres acido-basiques et des calculs d'équilibre acido-basique. Dans les autres chapitres, on simplifie l'écriture en employant H^+, sachant que ce symbole représente le proton hydraté.

Les bases fortes usuelles comprennent NaOH, KOH, $Ba(OH)_2$ et les hydroxydes d'ammonium quaternaire, R_4NOH, où R est un groupement alkyle tel que CH_3 ou C_2H_5.

Les acides forts usuels comprennent HCl, HBr, HI, $HClO_4$, HNO_3, la première fonction de H_2SO_4 et les acides organiques sulfoniques, RSO_3H.

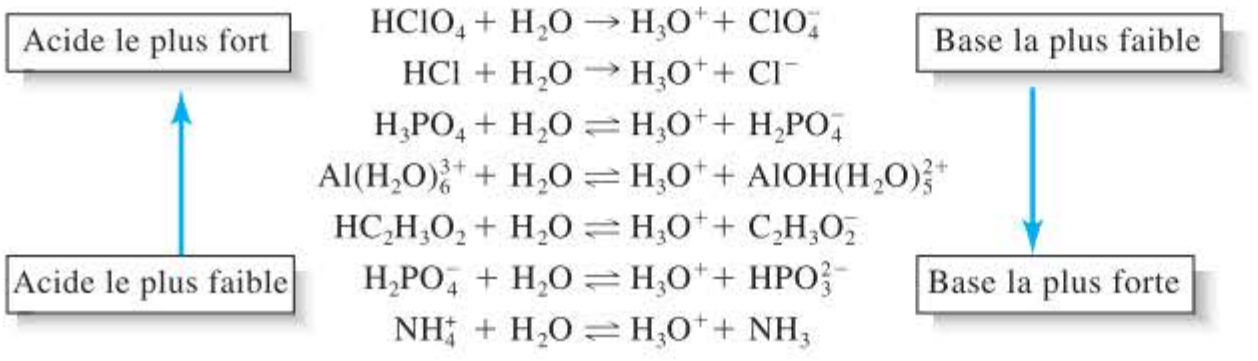


Figure 9-2 Réactions de dissociation et forces relatives de quelques acides usuels et de leurs bases conjuguées. Notez que HCl et $HClO_4$ sont complètement dissociés dans l'eau.

Dans un **solvant discriminant**, des acides différents se dissocient à des degrés variables et ont donc des forces diverses. Dans l'eau, tous les acides forts se dissocient complètement et sont remplacés par H_3O^+ (qui est l'acide le plus fort susceptible d'exister dans l'eau). Puisqu'ils ont apparemment la même force, on dit qu'il y a **nivellement de la force des acides par l'eau.**

discriminant envers ces deux acides en mettant en évidence leurs différences d'acidité. Par contre, dans l'eau, il y a **nivellement** de la force des acides perchlorique, chlorhydrique et nitrique puisque tous les trois sont totalement dissociés dans ce solvant et ne présentent aucune différence de force. De manière analogue, il existe aussi des solvants qui différencient ou qui nivellent les bases.

9B L'ÉQUILIBRE CHIMIQUE

Beaucoup de réactions utilisées en chimie analytique ne donnent jamais lieu à une transformation complète des réactifs en produits. Elles évoluent plutôt jusqu'à un état d'**équilibre chimique** où le rapport des concentrations des réactifs et des produits est constant. Les **expressions des constantes d'équilibre** sont des équations *algébriques* qui décrivent les relations entre les concentrations des réactifs et des produits à l'équilibre. Les expressions des constantes d'équilibre permettent notamment de calculer l'erreur causée par la quantité d'analyte qui n'a pas réagi lorsqu'on a atteint l'équilibre.

La discussion suivante montre comment utiliser les expressions des constantes d'équilibre pour obtenir des informations sur des systèmes analytiques dans lesquels il n'y a qu'un ou deux équilibres. Le chapitre 11 étend ces méthodes à des systèmes impliquant plusieurs équilibres simultanés, ce qui se rencontre souvent en chimie analytique.

9B-1 L'état d'équilibre

Considérons l'équilibre chimique

$$H_3AsO_4 + 3I^- + 2H^+ \rightleftharpoons H_3AsO_3 + I_3^- + H_2O \qquad (9\text{-}5)$$

On peut suivre la vitesse de cette réaction et le point jusqu'où elle progresse vers la droite en suivant l'intensité de la couleur rouge orangé de l'ion triiodure I_3^- (les autres espèces qui participent à la réaction sont incolores). Ainsi, si l'on ajoute 1 mmol d'acide arsénique H_3AsO_4 à 100 mL d'une solution qui contient 3 mmol d'iodure de potassium, la couleur rouge de l'ion triiodure apparaît presque immédiatement. En quelques secondes, l'intensité de la couleur se stabilise, ce qui indique que la concentration en triiodure est devenue constante (voir planche en couleur 1b).

Une intensité de couleur identique (et donc une concentration identique en triiodure) s'observe également si l'on ajoute 1 mmol d'acide arsénieux H_3AsO_3 à 100 mL d'une solution qui contient 1 mmol d'ions triiodure (voir planche en couleur 1a). Dans ce cas, l'intensité de la couleur, initialement plus forte que dans le cas de la première solution, diminue rapidement par suite de la réaction

$$H_3AsO_3 + I_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_3AsO_4 + 3I^- + 2H^+$$

En fin de réaction, la couleur est identique dans les deux solutions. On peut utiliser de nombreuses autres combinaisons des quatre réactifs pour obtenir des solutions qui sont indiscernables des deux qui viennent d'être décrites.

La position finale d'un équilibre chimique est indépendante du chemin suivi pour atteindre cet état d'équilibre.

Les résultats des expériences montrées dans les planches en couleur 1 à 3 montrent que la relation qui lie les concentrations à l'équilibre chimique (c'est-à-dire la *position d'équilibre*) est indépendante du chemin suivi pour atteindre cet état d'équilibre. Toutefois, cette position peut être modifiée si l'on impose une contrainte au système, notamment en modifiant la température, la pression (si l'un des réactifs ou des produits est un gaz), ou la concentration totale d'un réactif ou d'un produit. On peut

De tous les acides cités dans la note de la page 201 et dans la figure 9-2, seul l'acide perchlorique est un acide fort dans le méthanol et l'éthanol. Ces deux alcools sont donc des solvants discriminants.

prédire qualitativement les effets de ces perturbations en appliquant le **principe de Le Châtelier**, d'après lequel la position d'un équilibre chimique se déplace toujours dans une direction qui tend à s'opposer à l'effet de la contrainte appliquée. C'est ainsi qu'une augmentation de température modifie le rapport des concentrations dans le sens qui tend à absorber la chaleur et qu'une augmentation de pression favorise les participants qui occupent le plus petit volume total.

D'après **le principe de Le Châtelier**, la position d'un équilibre évolue toujours dans une direction qui s'oppose à la contrainte appliquée au système.

Lors d'une analyse, l'introduction d'une quantité supplémentaire d'un réactif ou d'un produit dans le milieu réactionnel a un effet particulièrement important. La contrainte résultante est réduite suite au déplacement de l'équilibre dans la direction qui consomme une partie de la substance ajoutée. Ainsi, pour l'équilibre que l'on a considéré (équation 9-5), l'addition d'acide arsénique H_3AsO_4 ou d'ions H^+ entraîne une augmentation de la coloration, car il se forme davantage d'ions triiodure et d'acide arsénieux. L'addition d'acide arsénieux a l'effet inverse. Le déplacement d'équilibre qui résulte d'une modification de la quantité de l'une des espèces participantes est appelé un **effet d'action de masse**.

L'**effet d'action de masse** est un déplacement de la position d'un équilibre causé par l'addition d'un des réactifs ou des produits à un système.

Des études théoriques et expérimentales de systèmes réagissant au niveau moléculaire montrent que les réactions entre les espèces participantes continuent même après que l'équilibre soit atteint. Le rapport entre les concentrations des réactifs et des produits est constant parce que les vitesses des réactions directe et inverse sont exactement égales. En d'autres termes, l'équilibre chimique est un état dynamique tel que les vitesses des réactions antagonistes sont identiques.

L'équilibre est un processus dynamique. Bien que les réactions chimiques semblent s'arrêter à l'équilibre, en fait, les quantités de réactifs et de produits restent constantes parce que les vitesses des processus direct et inverse sont identiques.

La **thermodynamique chimique** est un domaine de la chimie qui traite des échanges de chaleur et d'énergie dans les réactions chimiques. La position d'un équilibre chimique est liée à ces variations d'énergie.

9B-2 Les expressions de la constante d'équilibre

L'influence de la concentration (ou de la pression si un gaz est impliqué) sur la position d'un équilibre chimique peut aisément être décrite de manière quantitative à l'aide de l'expression d'une constante d'équilibre. Ces expressions résultent directement de la thermodynamique. Elles sont très importantes car elles permettent de prévoir le sens et l'état d'avancement d'une réaction chimique. Cependant, l'expression de la constante d'équilibre ne fournit aucune information concernant la vitesse d'une réaction. En fait, certaines réactions ont des constantes d'équilibre très élevées, mais sont peu utilisées en analyse parce que leurs vitesses sont trop faibles. Cette difficulté peut souvent être surmontée en utilisant un catalyseur qui permet d'atteindre plus rapidement l'équilibre sans en modifier la position.

Les expressions des constantes d'équilibre ne donnent *aucune* information permettant de prévoir si sa vitesse sera suffisamment élevée pour être utilisable en chimie analytique.

Considérons l'équation générale d'un équilibre chimique

$$wW + xX \rightleftharpoons yY + zZ \tag{9-6}$$

où les majuscules représentent les formules des réactifs et des produits participant à la réaction et où les minuscules en italique sont les petits nombres entiers requis pour équilibrer l'équation (les coefficients stœchiométriques). L'équation indique donc que w mol de W réagissent avec x mol de X pour donner naissance à y mol de Y et z mol de Z. L'expression de la constante d'équilibre de cette réaction est

$$K = \frac{[Y]^y[Z]^z}{[W]^w[X]^x} \tag{9-7}$$

où les termes entre crochets sont :

1. des concentrations molaires s'ils représentent des solutés dissous.
2. des pressions partielles en atmosphères si ce sont des réactifs ou des produits en phase gazeuse. Dans ce cas, on remplace souvent le terme entre crochets (par exemple [Z] dans l'équation 9-7) par le symbole p_Z qui représente la pression partielle du gaz Z en atmosphères.

Edgar Fahs Smith Collection/University of Pennsylvania

Cato Guldberg (1836-1902) et Peter Waage (1833-1900) étaient des chimistes norvégiens dont les principales études ont concerné le domaine de la thermodynamique. En 1864, ces chercheurs furent les premiers à proposer la loi d'action de masse qui s'exprime par l'équation 9-7. Si vous souhaitez en apprendre plus sur Guldberg et Waage et lire une traduction de leur article original sur la loi d'action de masse, allez à www.cengage.com/chemistry/skoog/fac9, choisissez le chapitre 9 et cliquez sur Web Works.

Dans l'équation 9-7, si Z est un gaz, on remplace le terme [Z] par p_Z en atmosphères. Si Z est un solide pur, un liquide pur ou le solvant d'une solution diluée, aucun terme représentant Z n'apparaît dans l'équation.

Rappel : l'équation 9-7 n'est qu'une forme approchée de l'expression thermodynamique de la constante d'équilibre. L'équation exacte a la forme

$$K = \frac{a_Y^y \times a_Z^z}{a_W^w \times a_X^x} \qquad (9\text{-}8)$$

où a_Y, a_Z, a_W et a_X sont les *activités* des espèces Y, Z, W et X (voir paragraphe 10B). Par définition, l'activité d'un liquide pur ou d'un solide pur est égale à l'unité. Dans le cas d'une solution diluée, le solvant est considéré comme un liquide pur et son activité est aussi égale à l'unité. C'est pourquoi les solides purs, les liquides purs et les solvants d'une solution diluée n'apparaissent pas dans les expressions de la constante d'équilibre.

Si un réactif ou un produit de l'équation 9-7 est un liquide pur, un solide pur ou le solvant d'une solution diluée, aucun terme ne représente cette espèce dans l'expression de la constante d'équilibre. Par exemple, si Z dans l'équation 9-6 est le solvant H_2O, l'expression de la constante d'équilibre se réduit à

$$K = \frac{[Y]^y}{[W]^w[X]^x}$$

On présente les bases de cette simplification dans les paragraphes suivants.

La constante K dans l'équation 9-7 est une grandeur numérique qui dépend de la température et que l'on appelle la *constante d'équilibre*. Par convention, les concentrations des produits, *dans le sens d'écriture de l'équation*, sont toujours placées au numérateur et les concentrations des réactifs au dénominateur.

L'équation 9-7 n'est qu'une forme approchée de l'expression thermodynamique de la constante d'équilibre. La relation exacte est donnée par l'équation 9-8 (dans la marge). En général, on utilise la forme approchée de cette équation car elle est plus facile et plus rapide à employer. Dans le paragraphe 10B, on montre dans quelles conditions l'utilisation de l'équation 9-7 peut conduire à des erreurs importantes dans les calculs d'équilibre et comment on peut modifier l'équation 9-8 dans ce cas.

9B-3 Les types de constantes d'équilibre en chimie analytique

Le **tableau 9-2** résume les principaux types d'équilibres chimiques et de constantes d'équilibre que l'on rencontre en chimie analytique. Quelques applications simples de ces constantes sont illustrées dans les trois paragraphes suivants.

TABLEAU 9-2

Équilibres et constantes d'équilibre importants en chimie analytique

Type d'équilibre	Nom et symbole de la constante d'équilibre	Exemple	Expression de la constante d'équilibre
Dissociation de l'eau	Produit ionique de l'eau, K_e	$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$	$K_e = [H_3O^+][OH^-]$
Équilibre hétérogène entre une substance faiblement soluble et ses ions dans une solution saturée	Produit de solubilité, K_s	$BaSO_4(s) \rightleftharpoons Ba^{2+} + SO_4^{2-}$	$K_s = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}]$
Dissociation d'un acide ou d'une base faible	Constante de dissociation,* K_a ou K_b	$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CH_3COO^-$	$K_a = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$
		$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons OH^- + CH_3COOH$	$K_b = \frac{[OH^-][CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]}$
Formation d'un ion complexe	Constante de complexation, β_n	$Ni^{2+} + 4CN^- \rightleftharpoons Ni(CN)_4^{2-}$	$\beta_4 = \frac{[Ni(CN)_4^{2-}]}{[Ni^{2+}][CN^-]^4}$
Équilibre d'oxydoréduction	K	$MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$	$K = \frac{[Mn^{2+}][Fe^{3+}]^5}{[MnO_4^-][Fe^{2+}]^5[H^+]^8}$
Équilibre de distribution entre des solvants non miscibles	Constante de distribution ou coefficient de partage, K_D	$I_2(aq) \rightleftharpoons I_2(org)$	$K_D = \frac{[I_2]_{org}}{[I_2]_{aq}}$

*N.d.tr. : Les constantes de dissociation des acides et des bases sont aussi appelées respectivement *constante d'acidité* et *constante de basicité*.

ENCADRÉ 9-1

Les constantes de formation successives et globales des ions complexes

La formation de $Ni(CN)_4^{2-}$ (tableau 9-2) est l'exemple d'une réaction qui se produit par étapes successives. Notez que les **constantes de formation successives** sont symbolisées par K_1, K_2, etc.

$$Ni^{2+} + CN^- \rightleftharpoons Ni(CN)^+ \qquad K_1 = \frac{[Ni(CN)^+]}{[Ni^{2+}][CN^-]}$$

$$Ni(CN)^+ + CN^- \rightleftharpoons Ni(CN)_2 \qquad K_2 = \frac{[Ni(CN)_2]}{[Ni(CN)^+][CN^-]}$$

$$Ni(CN)_2 + CN^- \rightleftharpoons Ni(CN)_3^- \qquad K_3 = \frac{[Ni(CN)_3^-]}{[Ni(CN)_2][CN^-]}$$

$$Ni(CN)_3^- + CN^- \rightleftharpoons Ni(CN)_4^{2-} \qquad K_4 = \frac{[Ni(CN)_4^{2-}]}{[Ni(CN)_3^-][CN^-]}$$

Les constantes de complexation globales sont symbolisées par β_n. Dès lors,

$$Ni^{2+} + 2CN^- \rightleftharpoons Ni(CN)_2 \qquad \beta_2 = K_1K_2 = \frac{[Ni(CN)_2]}{[Ni^{2+}][CN^-]^2}$$

$$Ni^{2+} + 3CN^- \rightleftharpoons Ni(CN)_3^- \qquad \beta_3 = K_1K_2K_3 = \frac{[Ni(CN)_3^-]}{[Ni^{2+}][CN^-]^3}$$

$$Ni^{2+} + 4CN^- \rightleftharpoons Ni(CN)_4^{2-} \qquad \beta_4 = K_1K_2K_3K_4 = \frac{[Ni(CN)_4^{2-}]}{[Ni^{2+}][CN^-]^4}$$

9B-4 Application au produit ionique de l'eau

Les solutions aqueuses contiennent de petites quantités d'ions hydronium et d'ions hydroxyde résultant de la réaction de dissociation

$$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^- \tag{9-9}$$

On peut formuler la constante d'équilibre de cette réaction d'après l'équation 9-7 en se rappelant que les liquides purs, les solides purs et le solvant d'une solution diluée n'apparaissent pas dans les expressions de la constante d'équilibre parce que l'activité d'un liquide pur, d'un solide pur ou d'un solvant est, par définition, égale à l'unité. Par conséquent, on écrit

$$K_e = [H_3O^+][OH^-] \tag{9-10}$$

où la constante K_e est appelée le **produit ionique de l'eau**.

ENCADRÉ 9-2

Une relation très utile

Dans le chapitre 4, on a introduit la fonction p qui est le logarithme décimal changé de signe de la concentration molaire d'une espèce. Ainsi, pour l'espèce X,

$$pX = -\log [X]$$

La fonction p offre l'avantage de permettre d'exprimer des concentrations qui varient de plus de dix ordres de grandeur à l'aide de petits nombres généralement positifs.

En prenant le logarithme négatif de l'équation 9-10, on obtient une relation importante.

$$-\log K_e = -\log [H_3O^+] - \log [OH^-] \qquad (9\text{-}11)$$

ou, en utilisant la fonction p,

$$pK_e = pH + pOH \qquad (9\text{-}12)$$

À 25°C, $pK_e = 14{,}00$.

À 25°C, le produit ionique de l'eau K_e vaut $1{,}008 \cdot 10^{-14}$. Par commodité, nous utiliserons l'approximation $K_e \approx 1{,}00 \cdot 10^{-14}$ à la température ordinaire. Le **tableau 9-3** montre comment cette constante varie avec la température.

Le produit ionique de l'eau permet de calculer immédiatement la concentration en ions hydronium et hydroxyde pourvu que l'une des deux soit connue.

TABLEAU 9-3

Variation de K_e avec la température

Température/°C	K_e
0	$0{,}114 \cdot 10^{-14}$
25	$1{,}01 \cdot 10^{-14}$
50	$5{,}47 \cdot 10^{-14}$
75	$19{,}9 \cdot 10^{-14}$
100	$49 \cdot 10^{-14}$

EXEMPLE 9-1

Calculez les concentrations en ions hydronium et hydroxyde dans l'eau pure à 25 et à 100°C.

Solution

Puisque OH^- et H_3O^+ se forment uniquement par la dissociation de l'eau, leurs concentrations doivent être égales :

$$[H_3O^+] = [OH^-]$$

À partir de l'équation 9-10, on obtient

$$[H_3O^+]^2 = [OH^-]^2 = K_e$$

$$[H_3O^+] = [OH^-] = \sqrt{K_e}$$

À 25°C,

$$[H_3O^+] = [OH^-] = \sqrt{1{,}00 \cdot 10^{-14}} = 1{,}00 \cdot 10^{-7}\ M$$

À 100°C, d'après le tableau 9-3,

$$[H_3O^+] = [OH^-] = \sqrt{49 \cdot 10^{-14}} = 7{,}0 \cdot 10^{-7}\ M$$

EXEMPLE 9-2

Calculez les concentrations en ions hydronium et hydroxyde ainsi que le pH et le pOH dans une solution aqueuse de NaOH 0,200 M à 25°C.

Solution

L'hydroxyde de sodium est un électrolyte fort, et sa contribution à la concentration en ions hydroxyde dans cette solution est donc de 0,200 mol/L. Comme dans l'exemple 9-1, les ions hydroxyde et hydronium sont formés en quantités égales par la dissociation de l'eau. C'est pourquoi on écrit

$$[OH^-] = 0{,}200 + [H_3O^+]$$

où $[H_3O^+]$ est égal à la concentration en ions hydroxyde provenant de la dissociation de l'eau. Toutefois, puisque la concentration de OH^- provenant de l'eau est insignifiante par rapport à 0,200, on peut écrire

$$[OH^-] \approx 0{,}200 \text{ M}$$

$$\text{pOH} = -\log 0{,}200 = 0{,}699$$

La concentration en ions hydronium se calcule ensuite à l'aide de l'équation 9-10 :

$$[H_3O^+] = \frac{K_e}{[OH^-]} = \frac{1{,}00 \cdot 10^{-14}}{0{,}200} = 5{,}00 \cdot 10^{-14} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log 5{,}00 \cdot 10^{-14} = 13{,}301$$

Notez que l'approximation

$$[OH^-] = 0{,}200 + 5{,}00 \cdot 10^{-14} \approx 0{,}200 \text{ M}$$

n'entraîne pas d'erreur significative.

9B-5 Application au produit de solubilité

Dans la plupart des cas, la dissociation des sels très peu solubles est pratiquement complète en solution aqueuse saturée. Par exemple, lorsqu'un excès d'iodate de baryum est en équilibre avec de l'eau, le processus de dissociation est correctement décrit par l'équation

$$Ba(IO_3)_2(s) \rightleftharpoons Ba^{2+}(aq) + 2IO_3^-(aq)$$

Lorsqu'on dit qu'un sel très peu soluble est complètement dissocié, *cela ne signifie pas* que la totalité de ce sel se dissout. En fait, ce n'est que la très petite quantité *qui est passée en solution* qui se dissocie complètement.

Que signifie « lorsqu'un excès d'iodate de baryum est en équilibre avec de l'eau » ? Cela signifie que l'on a ajouté à une portion d'eau une quantité d'iodate de baryum supérieure à ce qui pourrait se dissoudre à la température de l'expérience. Il reste donc un peu de $Ba(IO_3)_2$ en contact avec la solution.

Comme les liquides et les solides purs n'apparaissent pas dans les expressions de la constante d'équilibre parce que l'activité d'un liquide pur ou d'un solide pur est, par définition, égale à l'unité, l'application de l'équation 9-7 conduit à

$$K_s = [Ba^{2+}][IO_3^-]^2 \tag{9-13}$$

la constante K_s étant appelée le **produit de solubilité**. Il est important de noter que l'équation 9-13 implique que la position de l'équilibre est indépendante de la *quantité* de $Ba(IO_3)_2$ solide présent, pour autant qu'il y ait du solide, que cette quantité soit de quelques milligrammes ou de plusieurs grammes.

Pour que l'équation 9-13 s'applique, il suffit qu'*un peu de solide soit présent. Il faut toujours garder à l'esprit qu'en l'absence de* $Ba(IO_3)_2(s)$, *l'équation 9-13 n'est pas valable.*

Un tableau des produits de solubilité de nombreux sels inorganiques se trouve dans l'appendice 2. Les exemples suivants illustrent quelques utilisations des expressions du produit de solubilité. Des applications supplémentaires sont décrites dans des chapitres ultérieurs.

Solubilité d'un précipité dans l'eau pure

L'expression du produit de solubilité permet de calculer facilement la solubilité d'une substance très peu soluble qui se dissocie totalement dans l'eau.

EXEMPLE 9-3

Quelle masse de $Ba(IO_3)_2$ (487 g/mol) peut-on dissoudre dans 500 mL d'eau à 25°C ?

Solution

Le produit de solubilité de $Ba(IO_3)_2$ vaut $1{,}57 \cdot 10^{-9}$ (voir appendice 2). L'équilibre entre le solide et ses ions en solution est décrit par l'équation

$$Ba(IO_3)_2(s) \rightleftharpoons Ba^{2+} + 2IO_3^-$$

et donc

$$K_s = [Ba^{2+}][IO_3^-]^2 = 1{,}57 \cdot 10^{-9}$$

L'équation qui décrit l'équilibre indique que 1 mol de Ba^{2+} se forme pour chaque mole de $Ba(IO_3)_2$ qui se dissout. Par conséquent,

$$\text{solubilité molaire de } Ba(IO_3)_2 = [Ba^{2+}]$$

Puisqu'il se libère deux moles d'iodate pour chaque mole d'ion baryum, la concentration en iodate vaut le double de la concentration en ions baryum :

$$[IO_3^-] = 2[Ba^{2+}]$$

Si l'on combine cette dernière équation avec l'expression de la constante d'équilibre, on obtient

$$[Ba^{2+}](2[Ba^{2+}])^2 = 4[Ba^{2+}]^3 = 1{,}57 \cdot 10^{-9}$$

$$[Ba^{2+}] = \left(\frac{1{,}57 \cdot 10^{-9}}{4}\right)^{1/3} = 7{,}32 \cdot 10^{-4}\ \text{M}$$

Puisqu'il se forme 1 mol de Ba^{2+} par mole de $Ba(IO_3)_2$ dissoute,

$$\text{solubilité} = 7{,}32 \cdot 10^{-4}\ \text{M}$$

Pour calculer le nombre de millimoles de $Ba(IO_3)_2$ dissoutes dans 500 mL de solution, on écrit

$$\text{nombre de millimoles de } Ba(IO_3)_2 = 7{,}32 \cdot 10^{-4}\ \frac{\text{mmol } Ba(IO_3)_2}{\text{mL}} \times 500\ \text{mL}$$

La masse de $Ba(IO_3)_2$ dans 500 mL est donnée par

$$\begin{aligned}\text{masse } Ba(IO_3)_2 &= (7{,}32 \cdot 10^{-4} \cdot 500)\ \text{mmol } Ba(IO_3)_2 \times 0{,}487\ \frac{\text{g } Ba(IO_3)_2}{\text{mmol } Ba(IO_3)_2} \\ &= 0{,}178\ \text{g}\end{aligned}$$

Notez que la solubilité molaire est égale à $[Ba^{2+}]$ ou à $\frac{1}{2}[IO_3^-]$

Effet d'un ion commun sur la solubilité d'un précipité

L'**effet d'ion commun** est un effet d'action de masse prévu par le principe de Le Châtelier et est illustré par les exemples suivants.

La solubilité d'un précipité ionique diminue lorsqu'on ajoute à sa solution un composé soluble contenant un de ses ions (voir planche en couleur 4). On appelle ce comportement l'**effet d'ion commun**.

EXEMPLE 9-4

Calculez la solubilité molaire de $Ba(IO_3)_2$ dans une solution qui est 0,0200 M en $Ba(NO_3)_2$.

Solution

La solubilité n'est pas égale à $[Ba^{2+}]$ parce que $Ba(NO_3)_2$ est aussi une source d'ions baryum. Toutefois, on sait que la solubilité est liée à $[IO_3^-]$:

$$\text{solubilité molaire de } Ba(IO_3)_2 = \tfrac{1}{2}[IO_3^-]$$

Il y a deux sources d'ions baryum : $Ba(NO_3)_2$ et $Ba(IO_3)_2$. La contribution du nitrate est de 0,200 M et celle de l'iodate est égale à la solubilité molaire, soit $\frac{1}{2}[IO_3^-]$. Dès lors,

$$[Ba^{2+}] = 0{,}0200 + \tfrac{1}{2}[IO_3^-]$$

En remplaçant ces quantités dans l'expression du produit de solubilité, on trouve que

$$(0{,}0200 + \tfrac{1}{2}[IO_3^-])\ [IO_3^-])^2 = 1{,}57 \cdot 10^{-9}$$

Puisque ceci est une équation du troisième degré, il faut faire une hypothèse qui simplifie les calculs algébriques pour trouver $[IO_3^-]$. La faible valeur numérique de K_s implique que la solubilité de $Ba(IO_3)_2$ est très faible, ce qui est confirmé par le résultat obtenu dans l'exemple 9-3. De plus, la présence des ions baryum provenant de $Ba(NO_3)_2$ réduit encore la solubilité déjà limitée de $Ba(IO_3)_2$. Dès lors, il semble raisonnable de poser que 0,0200 est beaucoup plus grand que $\frac{1}{2}[IO_3^-]$ pour chercher une réponse approchée au problème. Par conséquent, on suppose que $\frac{1}{2}[IO_3^-] \ll 0{,}0200$, et

$$[Ba^{2+}] = 0{,}0200 + \tfrac{1}{2}[IO_3^-] \approx 0{,}0200\ \text{M}$$

L'équation de départ se simplifie donc en

$$0{,}0200\,[IO_3^-]^2 = 1{,}57 \cdot 10^{-9}$$

$$[IO_3^-] = \sqrt{1{,}57 \cdot 10^{-9}/0{,}0200} = \sqrt{7{,}85 \cdot 10^{-8}} = 2{,}80 \cdot 10^{-4}\ \text{M}$$

L'approximation que $(0{,}0200 + \frac{1}{2} \times 2{,}80 \cdot 10^{-4}) \approx 0{,}0200$ n'introduit pas d'erreur importante puisque le second terme, qui correspond à la quantité de Ba^{2+} provenant de la dissociation de $Ba(IO_3)_2$, ne représente qu'environ 0,7% de 0,0200. En général, on considère qu'une hypothèse de ce type est valable tant que l'écart reste inférieur à 10%[1]. On obtient finalement

$$\text{solubilité de } Ba(IO_3)_2 = \tfrac{1}{2}[IO_3^-] = \tfrac{1}{2} \times 2{,}80 \cdot 10^{-4} = 1{,}40 \cdot 10^{-4}\ \text{M}$$

Si l'on compare ce résultat avec la solubilité de l'iodate de baryum dans l'eau pure (exemple 9-3), on voit qu'un petit excès de l'ion commun a abaissé la solubilité molaire de $Ba(IO_3)_2$ d'un facteur d'environ 5.

EXEMPLE 9-5

Calculez la solubilité de $Ba(IO_3)_2$ dans une solution préparée en mélangeant 200 mL de $Ba(NO_3)_2$ 0,0100 M avec 100 mL de $NaIO_3$ 0,100 M.

Solution

Il faut d'abord déterminer quel réactif est présent en excès à l'équilibre. Les quantités de départ sont

$$\text{quantité de } Ba^{2+} = 200\ \text{mL} \times 0{,}0100\ \text{mmol/mL} = 2{,}00\ \text{mmol}$$

$$\text{quantité de } IO_3^- = 100\ \text{mL} \times 0{,}100\ \text{mmol/mL} = 10{,}0\ \text{mmol}$$

Si la formation de $Ba(IO_3)_2$ est complète,

$$\text{quantité de } NaIO_3 \text{ en excès} = 10{,}0\ \text{mmol} - 2 \times 2{,}00\ \text{mmol} = 6{,}0\ \text{mmol}$$

Donc,

$$[IO_3^-] = \frac{6{,}0\ \text{mmol}}{200\ \text{mL} + 100\ \text{mL}} = \frac{6{,}0\ \text{mmol}}{300\ \text{mL}} = 0{,}0200\ \text{M}$$

[1] Une erreur de 10% est une limite un peu arbitraire, mais ce choix est raisonnable puisque dans nos calculs nous ne considérons pas les coefficients d'activité qui causent souvent des erreurs d'au moins 10%. De nombreux ouvrages de chimie générale et de chimie analytique considèrent qu'une erreur de 5% est plus appropriée, mais ce choix devrait se baser sur le résultat d'un calcul. Si l'on souhaite une réponse exacte, il faut utiliser la méthode des approximations successives présentée dans l'encadré 9-4. Pour des exemples complexes, il peut s'avérer utile d'employer une feuille de calcul.

Comme dans l'exemple 9-3,

$$\text{solubilité molaire de } Ba(IO_3)_2 = [Ba^{2+}]$$

Cependant, dans le cas présent,

$$[IO_3^-] = 0{,}0200 + 2[Ba^{2+}]$$

où $2[Ba^{2+}]$ représente la contribution en iodate de $Ba(IO_3)_2$ qui est très peu soluble. On peut obtenir un résultat approximatif en admettant que $[IO_3^-] \approx 0{,}0200$ M. Dès lors,

$$\text{solubilité de } Ba(IO_3)_2 = [Ba^{2+}] = \frac{K_s}{[IO_3^-]^2} = \frac{1{,}57 \cdot 10^{-9}}{(0{,}0200)^2} = 3{,}93 \cdot 10^{-6}\ \text{M}$$

Puisque la réponse approchée est environ 10^4 fois plus petite que 0,0200 M, l'approximation est justifiée et la résolution ne nécessite pas de développement supplémentaire.

L'incertitude sur $[IO_3^-]$ vaut 0,1 sur 6,0 soit 1 sur 60. Dès lors, 0,0200 (1/60) = 0,0003 et on arrondit la réponse à 0,0200 M.

Notez que les résultats des deux derniers exemples montrent qu'un excès d'ions iodate est plus efficace que le même excès d'ions baryum en ce qui concerne la diminution de la solubilité de $Ba(IO_3)_2$.

Un excès de 0,02 M de Ba^{2+} diminue la solubilité de $Ba(IO_3)_2$ d'un facteur d'environ 5 ; le même excès de IO_3^- abaisse cette solubilité d'un facteur d'environ 200.

9B-6 Application aux constantes de dissociation acido-basiques

Lorsqu'un acide faible ou une base faible est dissous dans l'eau, il se produit une dissociation partielle. Ainsi, pour l'acide nitreux, on peut écrire

$$HNO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + NO_2^- \qquad K_a = \frac{[H_3O^+][NO_2^-]}{[HNO_2]}$$

où K_a est la **constante d'acidité** de l'acide nitreux. D'une manière analogue, la **constante de basicité** K_b de l'ammoniac vaut

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^- \qquad K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}$$

Notez que $[H_2O]$ n'apparaît au dénominateur d'aucune des deux expressions des constantes de dissociation. La raison de cette omission est exposée en page 204 : dans le cas d'une solution diluée, le solvant est considéré comme un liquide pur et son activité est égale à l'unité.
Les valeurs des constantes d'acidité des acides faibles se trouvent dans l'appendice 3.

Constantes de dissociation des couples acide-base conjugués

Considérons les expressions des constantes de dissociation de l'ammoniac et de son acide conjugué, l'ion ammonium :

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^- \qquad K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}$$

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+ \qquad K_a = \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]}$$

En multipliant une expression de constante d'équilibre par l'autre, on obtient

$$K_aK_b = \frac{\cancel{[NH_3]}[H_3O^+]}{\cancel{[NH_4^+]}} \times \frac{\cancel{[NH_4^+]}[OH^-]}{\cancel{[NH_3]}} = [H_3O^+][OH^-]$$

mais

$$K_e = [H_3O^+][OH^-]$$

c'est pourquoi

$$K_e = K_aK_b \tag{9-14}$$

Cette relation s'applique à tous les couples acide-base conjugués. De nombreuses tables de constantes de dissociation ne donnent que les constantes d'acidité, car il est très facile de calculer les constantes de basicité correspondantes à l'aide de l'équation 9-14. Par exemple, dans l'appendice 3, on ne trouve pas la constante de basicité de l'ammoniac (ni d'aucune autre base). Par contre, on trouve la constante d'acidité de son acide conjugué, l'ion ammonium. Ainsi,

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + NH_3 \qquad K_a = \frac{[H_3O^+][NH_3]}{[NH_4^+]} = 5{,}70 \cdot 10^{-10}$$

et l'on peut écrire

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = \frac{K_e}{K_a} = \frac{1{,}00 \cdot 10^{-14}}{5{,}70 \cdot 10^{-10}} = 1{,}75 \cdot 10^{-5}$$

Pour obtenir la constante de dissociation d'une base dans l'eau à 25°C, on recherche la constante de dissociation de son acide conjugué et ensuite on divise $1{,}00 \cdot 10^{-14}$ par le K_a.

ENCADRÉ 9-3

Forces relatives des couples acide-base conjugués

L'équation 9-14 confirme l'observation faite à la figure 9-2 : plus l'acide d'un couple acide-base conjugués est faible, plus sa base conjuguée est forte, et réciproquement. Par conséquent, la base conjuguée d'un acide dont la constante de dissociation vaut 10^{-2} a une constante de basicité qui vaut 10^{-12}, alors qu'un acide qui a une constante d'acidité de 10^{-9} a une base conjuguée dont la constante de basicité vaut 10^{-5}.

EXEMPLE 9-6

Que vaut K_b pour l'équilibre

$$CN^- + H_2O \rightleftharpoons HCN + OH^-$$

Solution

L'appendice 3 donne une valeur de K_a de $6{,}2 \cdot 10^{-10}$ pour HCN. Dès lors,

$$K_b = \frac{K_e}{K_a} = \frac{[HCN][OH^-]}{[CN^-]}$$

$$K_b = \frac{1{,}00 \cdot 10^{-14}}{6{,}2 \cdot 10^{-10}} = 1{,}61 \cdot 10^{-5}$$

Concentration en ions hydronium dans les solutions d'acides faibles

Lorsque l'acide faible HA est dissous dans l'eau, les ions hydronium participent à deux équilibres :

$$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^- \qquad K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

$$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^- \qquad K_e = [H_3O^+][OH^-]$$

Habituellement, les ions hydronium provenant du premier équilibre réduisent tellement la dissociation de l'eau que la contribution des ions hydronium du second équilibre est négligeable. Dans ces conditions, il se forme un ion H_3O^+ par ion A^- et l'on écrit

$$[A^-] \approx [H_3O^+] \tag{9-15}$$

De plus, la somme des concentrations molaires de l'acide faible et de sa base conjuguée doit être égale à la concentration analytique de l'acide c_{HA} puisque la solution ne contient aucune autre source d'ions A^-. Dès lors,

$$c_{HA} = [A^-] + [HA] \tag{9-16}$$

Dans le chapitre 11, on verra qu'on appelle l'équation 9-16 une **équation de bilan de matière**.

En remplaçant $[A^-]$ par $[H_3O^+]$ (voir équation 9-15) dans l'équation 9-16, on obtient

$$c_{HA} = [H_3O^+] + [HA]$$

ce qui peut être reformulé en

$$[HA] = c_{HA} - [H_3O^+] \tag{9-17}$$

Lorsque $[A^-]$ et [HA] sont remplacés par les termes équivalents tirés des équations 9-15 et 9-17, l'expression de la constante d'équilibre devient

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{c_{HA} - [H_3O^+]} \tag{9-18}$$

ou encore

$$[H_3O^+]^2 + K_a[H_3O^+] - K_a c_{HA} = 0 \tag{9-19}$$

La solution positive de cette équation quadratique est

$$[H_3O^+] = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a c_{HA}}}{2} \tag{9-20}$$

Au lieu d'utiliser l'équation 9-20, on peut résoudre l'équation 9-19 par une méthode d'approximations successives comme le montre l'encadré 9-4.

L'équation 9-17 peut souvent être simplifiée en faisant l'hypothèse que la dissociation ne réduit pas de manière sensible la concentration de HA. Dès lors, puisque $[H_3O^+] << c_{HA}$, $c_{HA} - [H_3O^+] \approx c_{HA}$, et l'équation 9-18 se réduit à

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{c_{HA}} \tag{9-21}$$

et

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_a c_{HA}} \tag{9-22}$$

Le **tableau 9-4** montre que l'erreur résultant de l'approximation que $[H_3O^+] << c_{HA}$ augmente lorsque la concentration molaire en acide diminue ou lorsque la constante d'acidité est plus élevée. Notez que l'erreur introduite par cette hypothèse vaut environ 0,5% lorsque le rapport c_{HA}/K_a vaut 10^4. L'erreur atteint 1,6% lorsque ce rapport vaut 10^3, environ 5% lorsqu'il vaut 10^2 et environ 17% lorsqu'il vaut 10. La **figure 9-3** illustre graphiquement cet effet. Notez que la concentration en ions hydronium calculée avec l'approximation devient égale ou supérieure à la concentration molaire de l'acide lorsque le rapport c_{HA}/K_a est égal ou inférieur à l'unité, ce qui n'a pas de sens.

En général, il est conseillé de faire l'approximation pour calculer une première valeur de $[H_3O^+]$ qui puisse être comparée à c_{HA} dans l'équation 9-17. Si cette valeur modifie [HA] d'une quantité inférieure à l'erreur de calcul acceptable, on considère que le résultat est valable. Dans le cas contraire, il faut résoudre l'équation quadratique pour obtenir une meilleure valeur de $[H_3O^+]$. On peut aussi utiliser la méthode des approximations successives (voir encadré 9-4).

TABLEAU 9-4

Erreur introduite en faisant l'hypothèse que la concentration en H_3O^+ est petite par rapport à c_{HA} dans l'équation 9-16

K_a	c_{HA}	$[H_3O^+]$ en faisant l'approximation	$\frac{c_{HA}}{K_a}$	$[H_3O^+]$ à partir de l'équation plus exacte	Pourcentage d'erreur
$1,00 \cdot 10^{-2}$	$1,00 \cdot 10^{-3}$	$3,16 \cdot 10^{-3}$	10^{-1}	$0,92 \cdot 10^{-3}$	244
	$1,00 \cdot 10^{-2}$	$1,00 \cdot 10^{-2}$	10^{0}	$0,62 \cdot 10^{-2}$	61
	$1,00 \cdot 10^{-1}$	$3,16 \cdot 10^{-2}$	10^{1}	$2,70 \cdot 10^{-2}$	17
$1,00 \cdot 10^{-4}$	$1,00 \cdot 10^{-4}$	$1,00 \cdot 10^{-4}$	10^{0}	$0,62 \cdot 10^{-4}$	61
	$1,00 \cdot 10^{-3}$	$3,16 \cdot 10^{-4}$	10^{1}	$2,70 \cdot 10^{-4}$	17
	$1,00 \cdot 10^{-2}$	$1,00 \cdot 10^{-3}$	10^{2}	$0,95 \cdot 10^{-3}$	5,3
	$1,00 \cdot 10^{-1}$	$3,16 \cdot 10^{-3}$	10^{3}	$3,11 \cdot 10^{-3}$	1,6
$1,00 \cdot 10^{-6}$	$1,00 \cdot 10^{-5}$	$3,16 \cdot 10^{-6}$	10^{1}	$2,70 \cdot 10^{-6}$	17
	$1,00 \cdot 10^{-4}$	$1,00 \cdot 10^{-5}$	10^{2}	$0,95 \cdot 10^{-5}$	5,3
	$1,00 \cdot 10^{-3}$	$3,16 \cdot 10^{-5}$	10^{3}	$3,11 \cdot 10^{-5}$	1,6
	$1,00 \cdot 10^{-2}$	$1,00 \cdot 10^{-4}$	10^{4}	$9,95 \cdot 10^{-5}$	0,5
	$1,00 \cdot 10^{-1}$	$3,16 \cdot 10^{-4}$	10^{5}	$3,16 \cdot 10^{-4}$	0,0

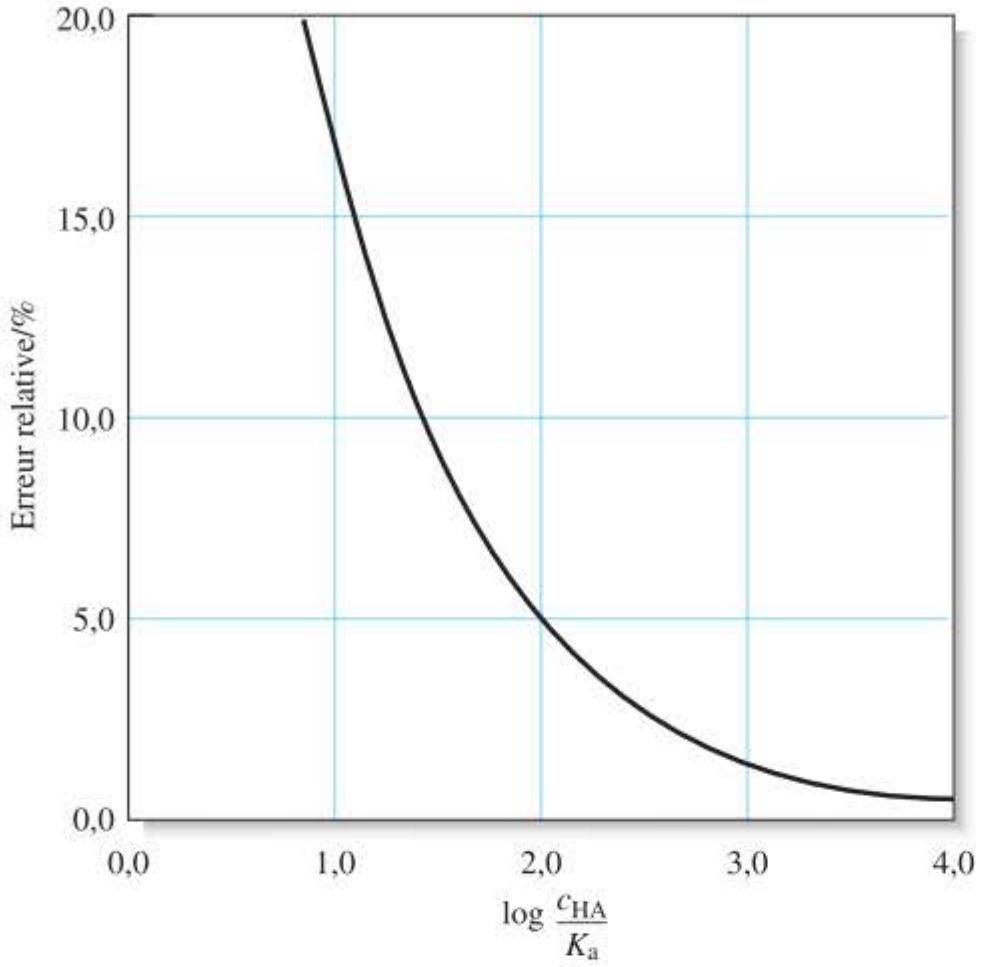


Figure 9-3 Erreur relative résultant de l'hypothèse que $[H_3O^+] << c_{HA}$ dans l'équation 9-18.

EXEMPLE 9-7

Calculez la concentration en ions hydronium dans l'acide nitreux 0,120 M.

Solution

L'équilibre principal s'écrit

$$HNO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + NO_2^-$$

pour lequel (voir appendice 3)

$$K_a = 7{,}1 \cdot 10^{-4} = \frac{[H_3O^+][NO_2^-]}{[HNO_2]}$$

En combinant avec les équations 9-15 et 9-17, on a

$$[NO_2^-] = [H_3O^+]$$

$$[HNO_2] = 0{,}120 - [H_3O^+]$$

Lorsque ces relations sont introduites dans l'expression de K_a, on obtient

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{0{,}120 - [H_3O^+]} = 7{,}1 \cdot 10^{-4}$$

Si l'on suppose que $[H_3O^+] << 0{,}120$, on trouve

$$\frac{[H_3O^+]^2}{0{,}120} = 7{,}1 \cdot 10^{-4}$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{0{,}120 \times 7{,}1 \cdot 10^{-4}} = 9{,}2 \cdot 10^{-3}\ \text{M}$$

On vérifie ensuite l'hypothèse (0,120 – 0,0092 ≈ 0,120) et on voit que l'erreur est d'environ 8%. Toutefois, l'erreur relative sur $[H_3O^+]$ est encore plus petite, comme on peut le voir en calculant $\log(c_{HA}/K_a) = 2{,}2$, ce qui conduit à une erreur d'environ 4% (voir figure 9-3). Si l'on a besoin d'une valeur plus exacte, la résolution de l'équation quadratique donne $8{,}9 \cdot 10^{-3}$ M pour la concentration en ions hydronium.

EXEMPLE 9-8

Calculez la concentration en ions hydronium d'une solution qui est $2{,}0 \cdot 10^{-4}$ M en chlorhydrate d'aniline, $C_6H_5NH_3Cl$.

Solution

En solution aqueuse, la dissociation du sel en Cl^- et $C_6H_5NH_3^+$ est complète. L'acide faible $C_6H_5NH_3^+$ se dissocie comme suit :

$$C_6H_5NH_3^+ + H_2O \rightleftharpoons C_6H_5NH_2 + H_3O^+ \qquad K_a = \frac{[H_3O^+][C_6H_5NH_2]}{[C_6H_5NH_3^+]}$$

Dans l'appendice 3, on trouve que le K_a de $C_6H_5NH_3^+$ vaut $2{,}51 \cdot 10^{-5}$. En suivant l'exemple 9-7, on a

$$[H_3O^+] = [C_6H_5NH_2]$$

$$[C_6H_5NH_3^+] = 2{,}0 \cdot 10^{-4} - [H_3O^+]$$

On admet que $[H_3O^+] \ll 2{,}0 \cdot 10^{-4}$ et on remplace $[C_6H_5NH_3^+]$ par sa valeur simplifiée dans l'expression de la constante d'acidité pour obtenir (voir équation 9-21)

$$\frac{[H_3O^+]^2}{2{,}0 \cdot 10^{-4}} = 2{,}51 \cdot 10^{-5}$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{5{,}02 \cdot 10^{-9}} = 7{,}09 \cdot 10^{-5}\ \text{M}$$

Si l'on compare $7{,}09 \cdot 10^{-5}$ à $2{,}0 \cdot 10^{-4}$, on voit qu'on a introduit une erreur significative en admettant que $[H_3O^+] \ll c_{C_6H_5NH_3^+}$. (La figure 9-3 indique que cette erreur est d'environ 20%). Dès lors, à moins qu'une valeur approximative de $[H_3O^+]$ suffise, il est nécessaire d'utiliser l'expression plus exacte (équation 9-19)

$$\frac{[H_3O^+]^2}{2{,}0 \cdot 10^{-4} - [H_3O^+]} = 2{,}51 \cdot 10^{-5}$$

qui s'écrit aussi

$$[H_3O^+]^2 + 2{,}51 \cdot 10^{-5}\,[H_3O^+] - 5{,}02 \cdot 10^{-9} = 0$$

$$[H_3O^+] = \frac{1}{2}\left(-2{,}51 \cdot 10^{-5} + \sqrt{(2{,}51 \cdot 10^{-5})^2 + 4 \cdot 5{,}02 \cdot 10^{-9}}\right)$$

$$= 5{,}94 \cdot 10^{-5}\ \text{M}$$

L'équation quadratique peut aussi être résolue par la méthode itérative développée dans l'encadré 9-4.

ENCADRÉ 9-4

La méthode des approximations successives

Par facilité, on écrit l'équation quadratique de l'exemple 9-8 sous la forme

$$x^2 + 2{,}51 \cdot 10^{-5}\,x - 5{,}02 \cdot 10^{-9} = 0$$

où $x = [H_3O^+]$.

Dans une première étape, on met l'équation sous la forme

$$x = \sqrt{5{,}02 \cdot 10^{-9} - 2{,}51 \cdot 10^{-5}x}$$

Ensuite, on fait l'approximation que x vaut zéro dans le membre de droite de l'équation, et on calcule une première valeur, x_1.

$$x_1 = \sqrt{5{,}02 \cdot 10^{-9} - 2{,}51 \cdot 10^{-5} \cdot 0} = 7{,}09 \cdot 10^{-5}$$

On introduit ensuite cette valeur dans la première équation et on calcule une deuxième valeur x_2.

$$x_2 = \sqrt{5{,}02 \cdot 10^{-9} - 2{,}51 \cdot 10^{-5} \cdot 7{,}09 \cdot 10^{-5}} = 5{,}69 \cdot 10^{-5}$$

En répétant ce calcul, on obtient

$$x_3 = \sqrt{5{,}02 \cdot 10^{-9} - 2{,}51 \cdot 10^{-5} \cdot 5{,}69 \cdot 10^{-5}} = 5{,}99 \cdot 10^{-5}$$

En continuant de la même manière, on obtient

$$x_4 = 5{,}93 \cdot 10^{-5}$$
$$x_5 = 5{,}94 \cdot 10^{-5}$$
$$x_6 = 5{,}94 \cdot 10^{-5}$$

Notez que, après trois itérations, x_3 vaut $5{,}99 \cdot 10^{-5}$, ce qui ne diffère que d'environ 0,8% de la valeur finale $5{,}94 \cdot 10^{-5}$ M.

La méthode des approximations successives est particulièrement utile lorsqu'il faut résoudre des équations du troisième degré ou de degré plus élevé.

Comme on le montre dans le chapitre 5 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*, 2e éd., on peut utiliser une feuille de calcul pour obtenir les solutions itératives.

La concentration en ions hydronium dans les solutions de bases faibles

On peut adapter la méthode décrite dans les paragraphes précédents pour calculer la concentration en ions hydroxyde ou hydronium dans des solutions de bases faibles.

Les solutions aqueuses d'ammoniac sont basiques comme l'indique la réaction

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

L'espèce prédominante dans cette solution est certainement NH_3. Néanmoins, les solutions d'ammoniac sont encore parfois appelées solutions d'hydroxyde d'ammonium parce qu'il fut un temps où les chimistes pensaient que la forme non dissociée de la base était NH_4OH plutôt que NH_3. La constante d'équilibre de la réaction s'écrit

$$K_b = \frac{[NH_4^+]\,[OH^-]}{[NH_3]}$$

EXEMPLE 9-9

Calculez la concentration en ions hydroxyde dans une solution de NH_3 0,0750 M.

Solution

L'équilibre principal s'écrit

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

Comme on le montre à la page 211,

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = \frac{1{,}00 \cdot 10^{-14}}{5{,}70 \cdot 10^{-10}} = 1{,}75 \cdot 10^{-5}$$

L'équation chimique montre que

$$[NH_4^+] = [OH^-]$$

NH_4^+ et NH_3 proviennent tous deux de la solution 0,0750 M. Dès lors,

$$[NH_4^+] + [NH_3] = c_{NH_3} = 0{,}0750 \text{ M}$$

Si l'on remplace $[NH_4^+]$ par $[OH^-]$ dans cette équation, on trouve que

$$[NH_3] = 0{,}0750 - [OH^-]$$

En substituant ces grandeurs dans l'expression de K_b, on obtient

$$\frac{[OH^-]^2}{7{,}50 \cdot 10^{-2} - [OH^-]} = 1{,}75 \cdot 10^{-5}$$

qui est analogue à l'équation 9-18 pour les acides faibles. Si on fait l'hypothèse que $[OH^-] \ll 7{,}50 \cdot 10^{-2}$, cette équation se ramène à

$$[OH^-]^2 \approx 7{,}50 \cdot 10^{-2} \times 1{,}75 \cdot 10^{-5}$$

$$[OH^-] = 1{,}15 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

En comparant la valeur calculée pour $[OH^-]$ avec $7{,}50 \cdot 10^{-2}$, on constate que l'erreur sur $[OH^-]$ est inférieure à 2%. Si nécessaire, une meilleure valeur de $[OH^-]$ peut s'obtenir en résolvant l'équation quadratique.

EXEMPLE 9-10

Calculez la concentration en ions hydroxyde dans une solution d'hypochlorite de sodium 0,0100 M.

Solution

L'équilibre entre OCl^- et l'eau s'écrit

$$OCl^- + H_2O \rightleftharpoons HOCl + OH^-$$

avec

$$K_b = \frac{[HOCl]\,[OH^-]}{[OCl^-]}$$

D'après l'appendice 3, la constante d'acidité de HOCl vaut $3{,}0 \cdot 10^{-8}$. C'est pourquoi, on modifie l'équation 9-14 pour écrire

$$K_b = \frac{K_e}{K_a} = \frac{1{,}00 \cdot 10^{-14}}{3{,}0 \cdot 10^{-8}} = 3{,}33 \cdot 10^{-7}$$

En procédant comme dans l'exemple 9-9, on a

$$[OH^-] = [HOCl]$$
$$[OCl^-] + [HOCl] = 0{,}0100\ M$$
$$[OCl^-] = 0{,}0100 - [OH^-] \approx 0{,}0100\ M$$

Dans ce cas, on a supposé que $[OH^-] \ll 0{,}0100$. En remplaçant cette valeur dans l'expression de la constante d'équilibre, on calcule

$$\frac{[OH^-]^2}{0{,}0100} = 3{,}33 \cdot 10^{-7}$$
$$[OH^-] = 5{,}8 \cdot 10^{-5}\ M$$

Vérifiez que l'erreur résultant de l'approximation est faible.

Résumé de la feuille de calcul Dans les trois premiers exercices du chapitre 5 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*, 2e éd., on explore les solutions aux types d'équations qui régissent les équilibres chimiques. On développe une résolution générale d'équation quadratique que l'on utilise pour des problèmes d'équilibre. On utilise donc Excel pour trouver des solutions itératives par approximations successives. On emploie ensuite le **Solveur** d'Excel pour résoudre des équations quadratiques, cubiques et d'ordre quatre du type rencontré dans les calculs d'équilibre.

9C LES SOLUTIONS TAMPONS

Une **solution tampon** résiste aux variations de pH en cas de dilution ou d'addition d'acide ou de base. En général, on prépare des solutions tampons à partir d'un couple acide/base conjugués, comme acide acétique/acétate de sodium ou chlorure d'ammonium/ammoniaque. Les scientifiques et les techniciens dans la plupart des domaines scientifiques et de nombreuses industries utilisent des tampons pour maintenir le pH de solutions à une valeur relativement constante prédéterminée. On trouvera de nombreuses références aux tampons tout au long de cet ouvrage.

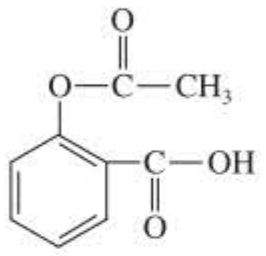
On utilise les tampons dans toutes les applications chimiques où il importe de maintenir le pH d'une solution à une valeur constante prédéterminée.

9C-1 Calcul du pH des solutions tampons

Une solution contenant un acide faible HA et sa base conjuguée A^- peut être acide, neutre ou basique selon la position d'équilibre des deux réactions en compétition :

$$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^- \qquad K_a = \frac{[H_3O^+]\,[A^-]}{[HA]} \qquad (9\text{-}23)$$

L'aspirine tamponnée contient des tampons qui protègent l'estomac de l'acidité du groupement carboxylique qu'elle contient.



Modèle moléculaire et structure de l'aspirine. On pense que l'action analgésique de l'aspirine résulte de son interférence avec la synthèse des prostaglandines, des hormones impliquées dans la transmission des signaux de la douleur.

$$A^- + H_2O \rightleftharpoons OH^- + HA \qquad K_b = \frac{[OH^-][HA]}{[A^-]} = \frac{K_e}{K_a} \tag{9-24}$$

Si la position du premier équilibre se situe plus à droite que celle du second, la solution est acide. Si le second équilibre est plus favorable, la solution est basique. Les expressions de ces deux constantes d'équilibre montrent que les concentrations relatives des ions hydronium et hydroxyde dépendent non seulement des valeurs de K_a et K_b mais aussi du rapport entre les concentrations de l'acide et de sa base conjuguée.

Pour calculer le pH d'une solution qui contient à la fois un acide HA et son sel NaA, il faut exprimer les concentrations d'équilibre de HA et de NaA en termes de leurs concentrations analytiques c_{HA} et c_{NaA}. Un examen des deux équilibres révèle que la première réaction réduit la concentration de HA d'une quantité égale à $[H_3O^+]$, alors que la seconde augmente la concentration en HA d'une quantité égale à $[OH^-]$. La concentration de l'espèce HA à l'équilibre est donc liée à sa concentration analytique par l'équation

$$[HA] = c_{HA} - [H_3O^+] + [OH^-] \tag{9-25}$$

De même, la première réaction augmente la concentration de A^- d'une quantité égale à $[H_3O^+]$, et la seconde réduit cette concentration d'une quantité $[OH^-]$. La concentration de A^- à l'équilibre est donc donnée par une seconde équation similaire à l'équation 9-25.

$$[A^-] = c_{NaA} + [H_3O^+] - [OH^-] \tag{9-26}$$

En raison de la relation inverse qui lie $[H_3O^+]$ et $[OH^-]$, il est *toujours* possible d'éliminer l'un des deux termes des équations 9-25 et 9-26. De plus, la *différence* de concentration entre $[H_3O^+]$ et $[OH^-]$ est généralement tellement plus petite que les concentrations molaires de l'acide et de sa base conjuguée que les équations 9-25 et 9-26 se réduisent à

$$[HA] \approx c_{HA} \tag{9-27}$$

$$[A^-] \approx c_{NaA} \tag{9-28}$$

Si on combine les équations 9-27 et 9-28 avec l'expression de la constante de dissociation, on obtient

$$[H_3O^+] = K_a \frac{c_{HA}}{c_{NaA}} \tag{9-29}$$

L'hypothèse qui a conduit aux équations 9-27 et 9-28 peut cesser d'être valable si les constantes de dissociation des acides ou des bases sont supérieures à environ 10^{-3} ou si la concentration molaire de l'acide ou de sa base conjuguée (ou les deux) est très faible. Dans ces conditions, on doit conserver $[H_3O^+]$ ou $[OH^-]$ dans les équations 9-25 et 9-26, selon que la solution présente un caractère acide ou basique. Dans tous les cas, on utilisera d'abord les équations 9-27 et 9-28. Les valeurs provisoires de $[H_3O^+]$ et $[OH^-]$ ainsi obtenues seront ensuite employées pour vérifier la validité des approximations.

Dans les limites imposées par les hypothèses émises pour l'établir, l'équation 9-29 indique que, pour une solution contenant un acide faible et sa base conjuguée, la concentration en ion hydronium ne dépend *que du rapport* des concentrations molaires de ces deux solutés. De plus, ce rapport est *indépendant de la dilution* puisque les variations de concentration des deux espèces restent proportionnelles lorsque le volume est modifié.

ENCADRÉ 9-5

L'équation de Henderson-Hasselbalch

L'équation de Henderson-Hasselbalch, qui est utilisée pour calculer le pH des solutions tampons, se rencontre fréquemment dans la littérature de biologie et de biochimie. Elle s'obtient en exprimant chaque membre de l'équation 9-29 sous la forme de son logarithme négatif et en inversant le rapport des concentrations pour que tous les signes soient positifs :

$$-\log [H_3O^+] = -\log K_a + \log \frac{c_{NaA}}{c_{HA}}$$

Par conséquent,

$$pH = pK_a + \log \frac{c_{NaA}}{c_{HA}} \qquad (9\text{-}30)$$

Si les hypothèses conduisant à l'équation 9-28 ne sont pas valables, les valeurs de [HA] et de $[A^-]$ sont données respectivement par les équations 9-24 et 9-25. Si l'on prend le logarithme négatif de ces expressions, on obtient les équations étendues de Henderson-Hasselbalch.

EXEMPLE 9-11

Quel est le pH d'une solution qui est 0,400 M en acide formique et 1,00 M en formiate de sodium ?

Solution

Le pH de cette solution est régi par le K_a de l'acide formique et le K_b de l'ion formiate.

$$HCOOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HCOO^- \qquad K_a = 1{,}80 \cdot 10^{-4}$$

$$HCOO^- + H_2O \rightleftharpoons HCOOH + OH^- \qquad K_b = \frac{K_e}{K_a} = 5{,}56 \cdot 10^{-11}$$

Puisque le K_a de l'acide formique est plus grand (de plusieurs ordres de grandeur) que le K_b de l'ion formiate, la solution est acide et le K_a détermine la concentration en H_3O^+. On peut donc écrire

$$K_a = \frac{[H_3O^+][HCOO^-]}{[HCOOH]} = 1{,}80 \cdot 10^{-4}$$

$$[HCOO^-] \approx c_{HCOO^-} = 1{,}00 \text{ M}$$

$$[HCOOH] \approx c_{HCOOH} = 0{,}400 \text{ M}$$

En introduisant ces valeurs dans l'équation 9-29, on obtient

$$[H_3O^+] = 1{,}80 \cdot 10^{-4} \times \frac{0{,}400}{1{,}00} = 7{,}20 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

Notez que les hypothèses $[H_3O^+] \ll c_{HCOOH}$ et $[H_3O^+] \ll c_{HCOO^-}$ sont valables. Dès lors,

$$pH = -\log (7{,}20 \cdot 10^{-5}) = 4{,}14$$

Comme le montre l'exemple 9-12, les équations 9-25 et 9-26 s'appliquent également aux systèmes tampons constitués d'une base faible et de son acide conjugué. De plus, le plus souvent, il est possible de simplifier ces équations de manière à pouvoir utiliser l'équation 9-29.

EXEMPLE 9-12

Calculez le pH d'une solution qui est 0,200 M en NH_3 et 0,300 M en NH_4Cl.

Solution

Dans l'appendice 3, on trouve que la constante d'acidité K_a de NH_4^+ vaut $5{,}70 \cdot 10^{-10}$.

Les équilibres impliqués sont

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+ \qquad K_a = 5{,}70 \cdot 10^{-10}$$

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^- \qquad K_b = \frac{K_e}{K_a} = \frac{1{,}00 \cdot 10^{-14}}{5{,}70 \cdot 10^{-10}} = 1{,}75 \cdot 10^{-5}$$

En utilisant les arguments qui ont conduit aux équations 9-25 et 9-26, on obtient

$$[NH_4^+] = c_{NH_4Cl} + [OH^-] - [H_3O^+] \approx c_{NH_4Cl} + [OH^-]$$

$$[NH_3] = c_{NH_3} + [H_3O^+] - [OH^-] \approx c_{NH_3} - [OH^-]$$

Puisque le K_b est plus grand (de plusieurs ordres de grandeur) que le K_a, on considère que la solution est basique et que $[OH^-]$ est beaucoup plus grand que $[H_3O^+]$. On peut donc négliger la concentration en H_3O^+ dans ces approximations.

On admet également que $[OH^-]$ est beaucoup plus petit que c_{NH_4Cl} et c_{NH_3}, de sorte que

$$[NH_4^+] \approx c_{NH_4Cl} = 0{,}300 \text{ M}$$

$$[NH_3] \approx c_{NH_3} = 0{,}200 \text{ M}$$

En introduisant ces valeurs dans l'expression de la constante d'acidité de NH_4^+, on obtient une relation semblable à l'équation 9-29, à savoir

$$[H_3O^+] = \frac{K_a \times [NH_4^+]}{[NH_3]} = \frac{5{,}70 \cdot 10^{-10} \times c_{NH_4Cl}}{c_{NH_3}}$$

$$= \frac{5{,}70 \cdot 10^{-10} \times 0{,}300}{0{,}200} = 8{,}55 \cdot 10^{-10} \text{ M}$$

Pour vérifier la validité des approximations faites, on calcule $[OH^-]$. Donc,

$$[OH^-] = \frac{1{,}00 \cdot 10^{-14}}{8{,}55 \cdot 10^{-10}} = 1{,}17 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

qui est beaucoup plus petit que c_{NH_4Cl} ou c_{NH_3}. Enfin, on écrit

$$pH = -\log (8{,}55 \cdot 10^{-10}) = 9{,}07$$

9C-2 Propriétés des solutions tampons

Dans ce paragraphe, on montre la résistance des tampons aux variations de pH causées soit par la dilution, soit par l'addition d'acides forts ou de bases fortes.

Effet de la dilution

Le pH d'une solution tampon est pratiquement indépendant de la dilution tant que les concentrations des espèces conjuguées qu'il contient sont suffisamment élevées pour que les approximations utilisées pour établir les équations 9-27 et 9-28 restent valables. La **figure 9-4** compare l'effet de la dilution sur le comportement de solutions tamponnées et non tamponnées. Dans les deux cas, la concentration initiale en soluté est de 1,00 M. On voit clairement que la solution tamponnée s'oppose à la variation de pH résultant de la dilution.

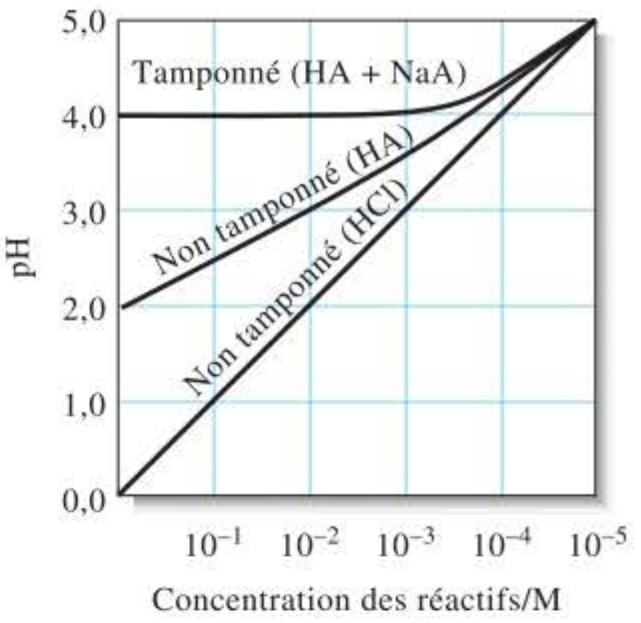


Figure 9-4 Effet de la dilution sur le pH de solutions tamponnées et non tamponnées. La constante de dissociation de HA vaut $1,00 \cdot 10^{-4}$. Les concentrations initiales des solutés sont 1,00 M.

Effet de l'addition d'acides ou de bases

L'exemple 9-13 illustre une seconde propriété des solutions tampons, à savoir leur résistance aux variations de pH lors de l'addition de petites quantités d'acides forts ou de bases fortes.

EXEMPLE 9-13

Calculez la variation de pH qui se produit lorsque 100 mL d'une solution de (a) NaOH 0,0500 M et (b) HCl 0,0500 M sont ajoutés à 400 mL de la solution tampon décrite dans l'exemple 9-12.

Solution

(a) L'addition de NaOH transforme une partie du NH_4^+ du tampon en NH_3 :

$$NH_4^+ + OH^- \rightleftharpoons NH_3 + H_2O$$

Les concentrations analytiques de NH_3 et de NH_4Cl deviennent donc

$$c_{NH_3} = \frac{400 \times 0,200 + 100 \times 0,0500}{500} = \frac{85,0}{500} = 0,170 \text{ M}$$

$$c_{NH_4Cl} = \frac{400 \times 0,300 - 100 \times 0,0500}{500} = \frac{115}{500} = 0,230 \text{ M}$$

En introduisant ces valeurs dans l'expression de la constante d'acidité de NH_4^+, on obtient

$$[H_3O^+] = 5,70 \cdot 10^{-10} \cdot \frac{0,230}{0,170} = 7,71 \cdot 10^{-10} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log 7,71 \cdot 10^{-10} = 9,11$$

et la variation de pH est donc égale à

$$\Delta\text{pH} = 9,11 - 9,07 = 0,04$$

(b) L'addition de HCl transforme une partie du NH_3 en NH_4^+. Dès lors

$$c_{NH_3} = \frac{400 \times 0,200 - 100 \times 0,0500}{500} = \frac{75}{500} = 0,150 \text{ M}$$

$$c_{NH_4^+} = \frac{400 \times 0,300 + 100 \times 0,0500}{500} = \frac{125}{500} = 0,250 \text{ M}$$

$$[H_3O^+] = 5,70 \cdot 10^{-10} \times \frac{0,250}{0,150} = 9,50 \cdot 10^{-10} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log 9,50 \cdot 10^{-10} = 9,02$$

$$\Delta\text{pH} = 9,02 - 9,07 = -0,05$$

Les tampons ne maintiennent pas le pH à une valeur rigoureusement constante, mais leurs variations de pH sont relativement faibles lors de l'addition de petites quantités d'acide ou de base.

Il est intéressant de comparer le comportement d'une solution non tamponnée dont le pH vaut 9,07 avec celui du tampon de l'exemple 9-13. On peut facilement montrer que l'addition de la même quantité de base à la solution non tamponnée ferait passer son pH à 12,00, soit une variation de 2,93 unités. L'addition d'acide diminuerait le pH d'un peu plus de 7 unités.

Composition des solutions tampons en fonction du pH : valeurs de alpha

On peut visualiser la composition de solutions tampons en portant en graphique les concentrations *relatives* de l'acide faible et de sa base conjuguée en fonction du pH de la solution. Ces concentrations relatives sont appelées des **valeurs de alpha *(α)***. Par exemple, si c_T est la somme des concentrations analytiques de l'acide acétique et de l'acétate de sodium dans une solution tampon, on peut écrire

$$c_T = c_{HOAc} + c_{NaOAc} \tag{9-31}$$

On définit ensuite α_0, la fraction de concentration totale d'acide non dissocié :

$$\alpha_0 = \frac{[HOAc]}{c_T} \tag{9-32}$$

et α_1, la fraction dissociée :

$$\alpha_1 = \frac{[OAc^-]}{c_T} \tag{9-33}$$

Les valeurs de α sont des rapports sans dimension dont la somme doit être égale à l'unité. Donc,

$$\alpha_0 + \alpha_1 = 1$$

Les valeurs de α ne dépendent pas de c_T.

Les valeurs de α dépendent *uniquement* de $[H_3O^+]$ et de K_a, et sont indépendantes de c_T. Pour obtenir des expressions pour α_0, on modifie l'expression de la constante de dissociation :

$$[OAc^-] = \frac{K_a[HOAc]}{[H_3O^+]} \tag{9-34}$$

La concentration totale de l'acide acétique, c_T, est sous la forme HOAc ou OAc^-. Dès lors,

$$c_T = [HOAc] + [OAc^-] \tag{9-35}$$

En combinant les équations (9-34) et (9-35), on obtient

$$c_T = [HOAc] + \frac{K_a[HOAc]}{[H_3O^+]} = [HOAc]\left(\frac{[H_3O^+] + K_a}{[H_3O^+]}\right)$$

Cette expression peut être reformulée en

$$\frac{[HOAc]}{c_T} = \frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+] + K_a}$$

Mais d'après l'équation 9-32, $\alpha_0 = [HOAc]/c_T$, on a

$$\alpha_0 = \frac{[HOAc]}{c_T} = \frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+] + K_a} \tag{9-36}$$

Pour obtenir une expression similaire pour α_1, on modifie l'expression de la constante de dissociation en

$$[HOAc] = \frac{[H_3O^+][OAc^-]}{K_a}$$

que l'on combine avec l'équation 9-36

$$c_T = \frac{[H_3O^+][OAc^-]}{K_a} + [OAc^-] = [OAc^-]\left(\frac{[H_3O^+] + K_a}{K_a}\right)$$

À partir de cette équation, on obtient α_1 tel qu'il est défini par l'équation 9-33

$$\alpha_1 = \frac{[OAc^-]}{c_T} = \frac{K_a}{[H_3O^+] + K_a} \tag{9-37}$$

Notez que les dénominateurs des équations 9-36 et 9-37 sont identiques

La **figure 9-5** illustre la variation de α_0 et α_1 en fonction du pH. Les données de ce graphique ont été calculées à l'aide des équations 9-36 et 9-37.

Notez que les deux courbes se croisent au point où pH = pK_{HOAc} = 4,74. À ce point, les concentrations en acide acétique et en ions acétate sont égales et les fractions α_0 et α_1 valent toutes deux 0,5.

Le pouvoir tampon

La figure 9-4 et l'exemple 9-13 montrent qu'une solution qui contient un couple acide-base conjugués présente une résistance remarquable aux variations de pH. Par exemple, si l'on diluait d'un facteur 10 la solution décrite dans l'exemple 9-13, son pH

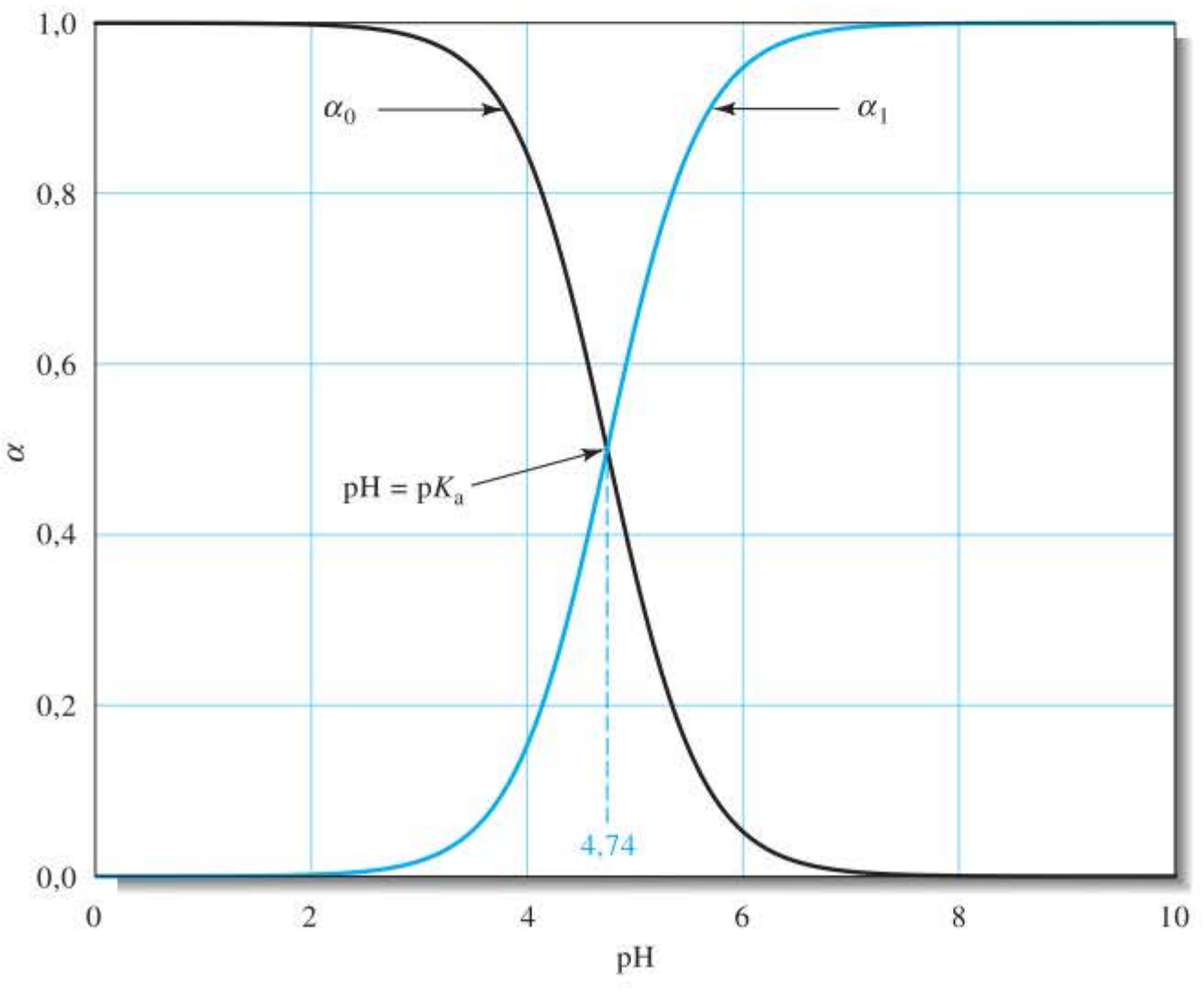


Figure 9-5 Variation de α en fonction du pH. Notez que l'essentiel de la transition entre α_0 et α_1 se produit sur ± 1 unité de pH du point de croisement des deux courbes. Le point de croisement où $\alpha_0 = \alpha_1 = 0,5$ s'observe lorsque pH = pK_{HOAc} = 4,74.

ne changerait pas, mais si l'on traitait 400 mL du tampon dilué par 100 mL d'hydroxyde de sodium 0,0500 M ou d'acide chlorhydrique 0,0500 M, la variation de pH serait de 0,4 à 0,5 unité au lieu de 0,04 à 0,05 pour le tampon plus concentré.

Le pouvoir tampon est égal au nombre de moles d'acide fort ou de base forte que 1 litre de tampon peut absorber sans modifier son pH de plus de 1 unité.

Le **pouvoir tampon** β d'une solution est défini comme le nombre de moles d'acide fort ou de base forte que l'on peut ajouter à 1,00 litre de solution avant qu'elle ne subisse une variation de 1,00 unité de pH. Mathématiquement, le pouvoir tampon est donné par

$$\beta = \frac{dc_b}{d\text{pH}} = -\frac{dc_a}{d\text{pH}}$$

où dc_b est le nombre de moles par litre de base forte et dc_a est le nombre de moles par litre d'acide fort ajouté au tampon. Puisque l'addition d'acide fort à un tampon fait baisser le pH, $dc_a/d\text{pH}$ est négatif alors que *le pouvoir tampon est toujours positif.*

Le pouvoir tampon dépend non seulement de la somme des concentrations de ses deux constituants, mais aussi de leur rapport. Comme le montre la **figure 9-6**, le pouvoir tampon diminue assez rapidement lorsque le rapport des concentrations de son acide et de sa base conjuguée s'écarte de l'unité (le logarithme du rapport s'écarte de zéro). Pour cette raison, le pK_a de l'acide choisi pour une application donnée doit se situer à ± 1 unité du pH désiré afin de disposer d'un pouvoir élevé.

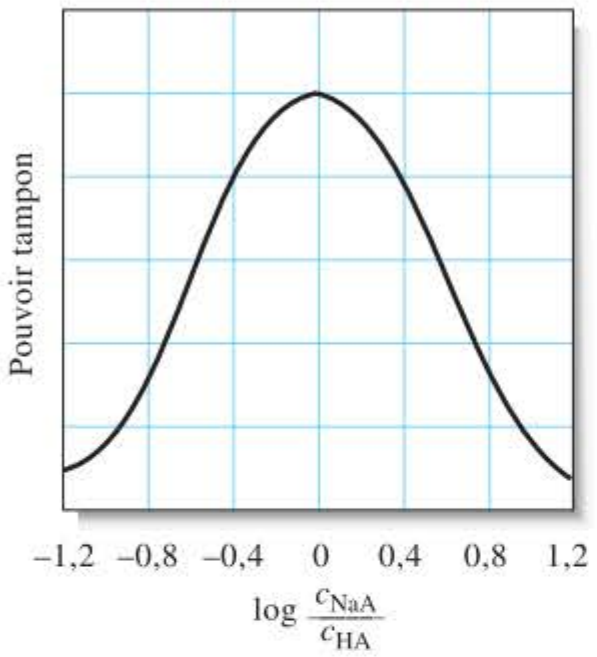


Figure 9-6 Pouvoir tampon en fonction du logarithme du rapport c_{NaA}/c_{HA}. Le pouvoir tampon maximal s'observe lorsque les concentrations en acide et en base conjugués sont égales, c'est-à-dire lorsque $\alpha_0 = \alpha_1 = 0,5$.

Préparation des tampons

En principe, on peut préparer une solution tampon à n'importe quel pH en mélangeant des quantités appropriées des constituants d'un couple acide-base conjugués judicieusement choisi. Toutefois, en pratique, les pH des tampons préparés à partir de valeurs calculées diffèrent des valeurs attendues à cause des incertitudes sur les valeurs numériques de nombreuses constantes de dissociation et à cause des simplifications utilisées dans les calculs. C'est pourquoi on prépare les tampons en réalisant une solution dont le pH, proche du pH désiré (voir exemple 9-14), est ensuite ajusté par addition d'acide fort ou de base forte jusqu'au pH souhaité que l'on contrôle à l'aide d'un pH-mètre. Sinon, on peut utiliser les recettes empiriques pour préparer des solutions tampons de pH connu qui se trouvent dans les manuels de chimie et les ouvrages de référence.[2]

EXEMPLE 9-14

Décrivez comment vous pourriez préparer environ 500 mL de solution tampon à pH 4,5 à partir d'acide acétique (HOAc) 1,0 M et d'acétate de sodium (NaOAc).

Solution

Il est raisonnable d'admettre que le volume change très peu lorsqu'on ajoute de l'acétate de sodium solide à une solution d'acide acétique. On calcule donc la masse de NaOAc qu'il faut ajouter à 500 mL de HOAc 1,0 M. La concentration en H_3O^+ doit valoir

$$[H_3O^+] = 10^{-4,5} = 3,16 \cdot 10^{-5}\ \text{M}$$

$$K_a = \frac{[H_3O^+]\,[OAc^-]}{[HOAc\,]} = 1,75 \cdot 10^{-5}$$

$$\frac{[OAc^-]}{[HOAc]} = \frac{1,75 \cdot 10^{-5}}{[H_3O^+]} = \frac{1,75 \cdot 10^{-5}}{3,16 \cdot 10^{-5}} = 0,5534$$

[2] Voir, par exemple, J. A. Dean, *Analytical Chemistry Handbook*, New York : McGraw-Hill, 1995, p. 14-29 à 14-34.

La concentration en acétate doit valoir

$$[OAc^-] = 0{,}5534 \times 1{,}0\ M = 0{,}5534\ M$$

La masse de NaOAc nécessaire vaut donc

$$\text{masse de NaOAc} = \frac{0{,}5534\ \text{mol NaOAc}}{\text{L}} \times 0{,}500\ \text{L} \times \frac{82{,}034\ \text{g NaOAc}}{\text{mol NaOAc}}$$
$$= 22{,}7\ \text{g NaOAc}$$

Après dissolution de cette quantité de NaOAc dans la solution d'acide acétique, il faut contrôler le pH à l'aide d'un pH-mètre et, si nécessaire, ajuster soigneusement le pH en ajoutant une petite quantité d'acide ou de base.

Les tampons sont d'une importance capitale dans les études de biologie et de biochimie pour lesquelles il faut maintenir une concentration faible mais constante en ions hydronium (10^{-6} à 10^{-10} M). Les fournisseurs de matériaux chimiques et biologiques offrent une gamme de ces tampons.

ENCADRÉ 9-6

Les pluies acides et le pouvoir tampon des lacs

Les pluies acides ont fait l'objet d'un débat important au cours des deux dernières décennies. Les pluies acides se forment lorsque les oxydes gazeux d'azote et de soufre se dissolvent dans les gouttelettes d'eau en suspension dans l'air. Ces gaz se forment à haute température dans les centrales électriques thermiques, les automobiles et d'autres sources de combustion. Les produits de combustion se répandent dans l'atmosphère où ils réagissent avec l'eau pour former de l'acide nitrique et de l'acide sulfurique comme le montrent les équations

$$4NO_2(g) + 2H_2O(l) + O_2(g) \rightarrow 4HNO_3(aq)$$

$$SO_3(g) + H_2O(l) \rightarrow H_2SO_4(aq)$$

Les gouttelettes d'acide peuvent fusionner pour former des pluies acides. Les effets néfastes de ces pluies ont reçu une large publicité. Certains bâtiments et monuments en pierre se dissolvent littéralement lorsque des pluies acides ruissellent à leur surface. En certains endroits, des forêts sont progressivement détruites. Les effets exercés sur la vie aquatique sont illustrés par les histogrammes de la **figure 9E-1** qui montrent les variations de pH observées dans les lacs de la région des Monts Adirondack dans l'état de New York. Les graphiques montrent la distribution du pH dans ces lacs qui ont été étudiés d'abord dans les années 30, puis à nouveau en 1975.[3] La variation du pH des lacs sur une période de 40 ans est spectaculaire. Le pH moyen des lacs est passé de 6,4 à 5,1 ce qui représente une multiplication par 20 de la concentration en ion hydronium. De telles variations de pH ont un effet marqué sur la vie aquatique comme le montre une étude statistique du nombre de poissons dans les lacs de la même région.[4] Dans le graphique de la **figure 9F-2**, on représente le nombre de lacs en fonction de leur pH. Les lacs contenant du poisson sont représentés en bleu foncé et les lacs sans poisson en bleu clair. Il existe une nette corrélation entre l'abaissement du pH des lacs et la diminution de la population de poissons.

[3] R. F. Wright et E. T. Gjessing, *Ambio,* **1976,** *5,* 219.
[4] C. L. Schofield, *Ambio,* **1976,** *5,* 228.

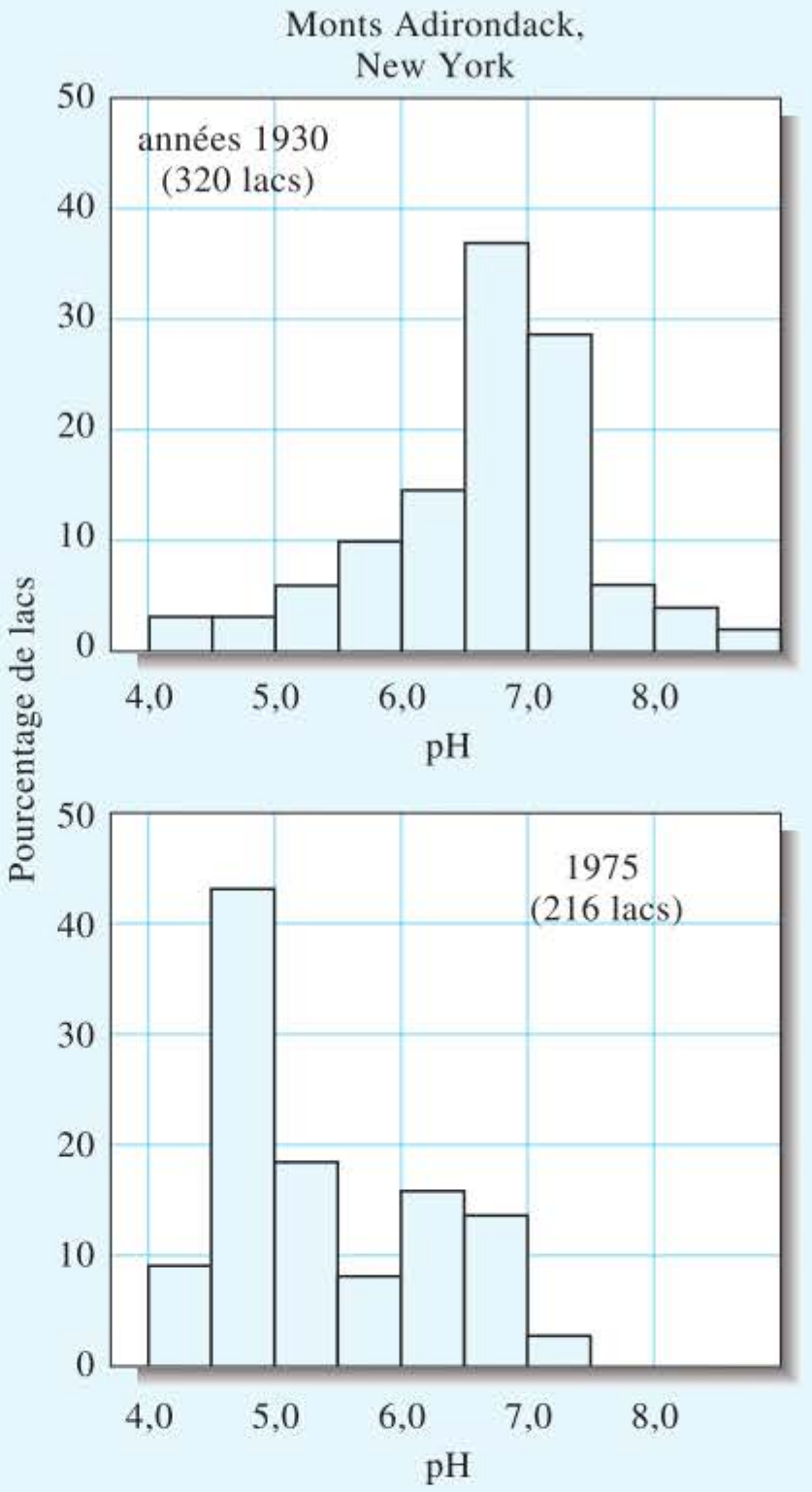


Figure 9E-1 Variation du pH des lacs entre 1930 et 1975.

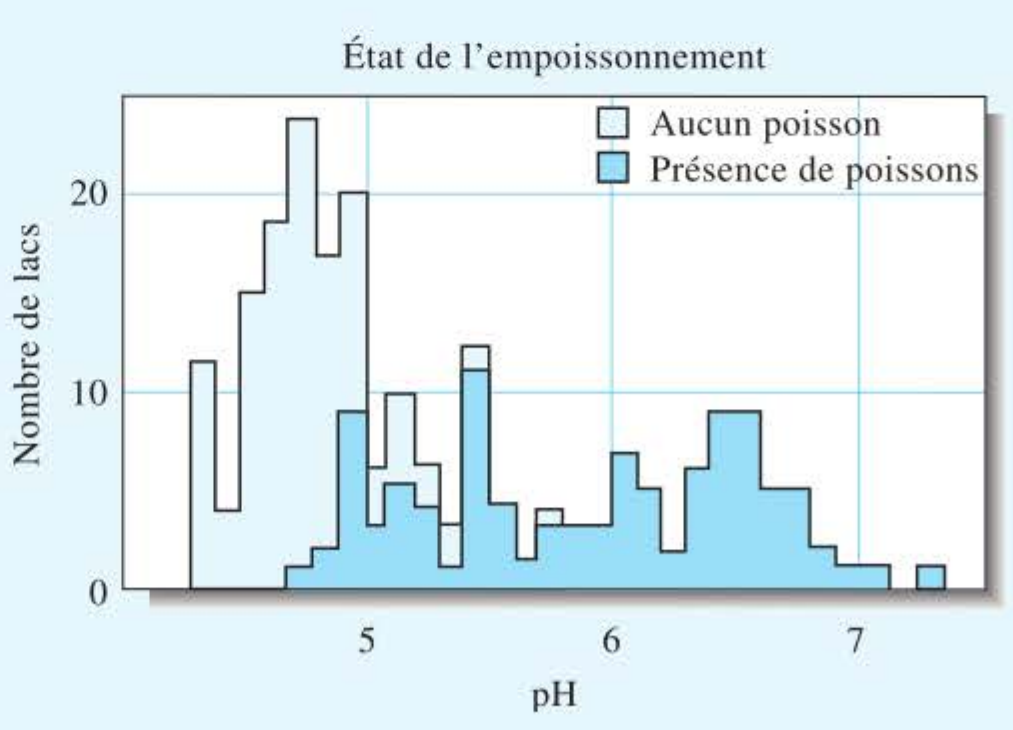


Figure 9E-2 Effet du pH des lacs sur leur population en poissons.

Les variations de pH de l'eau souterraine et des lacs d'une zone géographique donnée dépendent de nombreux facteurs parmi lesquels les vents dominants, le climat, les types de sols, les sources d'eau, la nature du terrain, les caractéristiques des végétaux, l'activité humaine et les caractéristiques géologiques. Le risque d'acidification de l'eau est fonction inverse de son pouvoir tampon, et le principal tampon naturel de l'eau est un mélange d'ion bicarbonate et d'acide carbonique. On a montré que le pouvoir tampon d'une solution est proportionnel à sa concentration. Ainsi, plus la concentration en bicarbonate dissous est élevée, plus l'eau est capable de neutraliser l'acidité des pluies. Dans la nature, la principale source d'ion bicarbonate dans l'eau est le calcaire, ou carbonate de calcium, qui réagit avec l'ion hydronium selon la réaction

$$CaCO_3(s) + H_3O^+(aq) \rightarrow HCO_3^-(aq) + Ca^{2+}(aq) + H_2O(l)$$

Les lacs des régions riches en calcaire contiennent des quantités relativement élevées de bicarbonate dissous et sont donc peu sensibles à l'acidification. Lorsque les terrains sont constitués de granite, de grès, de schiste ou d'autres roches qui ne contiennent guère de carbonate de calcium, les lacs sont très sensibles à l'acidification.

La carte des États-Unis représentée sur la figure 9E-3 illustre clairement la corrélation entre l'absence de roches calcaires et le degré d'acidité des eaux souterraines.[5] Les régions qui contiennent peu de calcaire sont en bleu alors que les zones riches en calcaire sont en blanc. Des courbes à pH constant, représentatives des eaux souterraines pendant la période 1978–1979, sont indiquées sur la carte. La région des Monts Adirondack, située au nord-est de l'état de New York, ne contient que peu de calcaire et se caractérise par des eaux dont le pH est compris entre 4,2 et 4,4. Le faible pouvoir tampon des lacs de cette région, associé aux précipitations acides, semble avoir entraîné la diminution du nombre de poissons. Des corrélations similaires entre les pluies acides, le pouvoir tampon des lacs et le déclin de la vie sauvage se rencontrent un peu partout dans la sphère industrielle du monde.

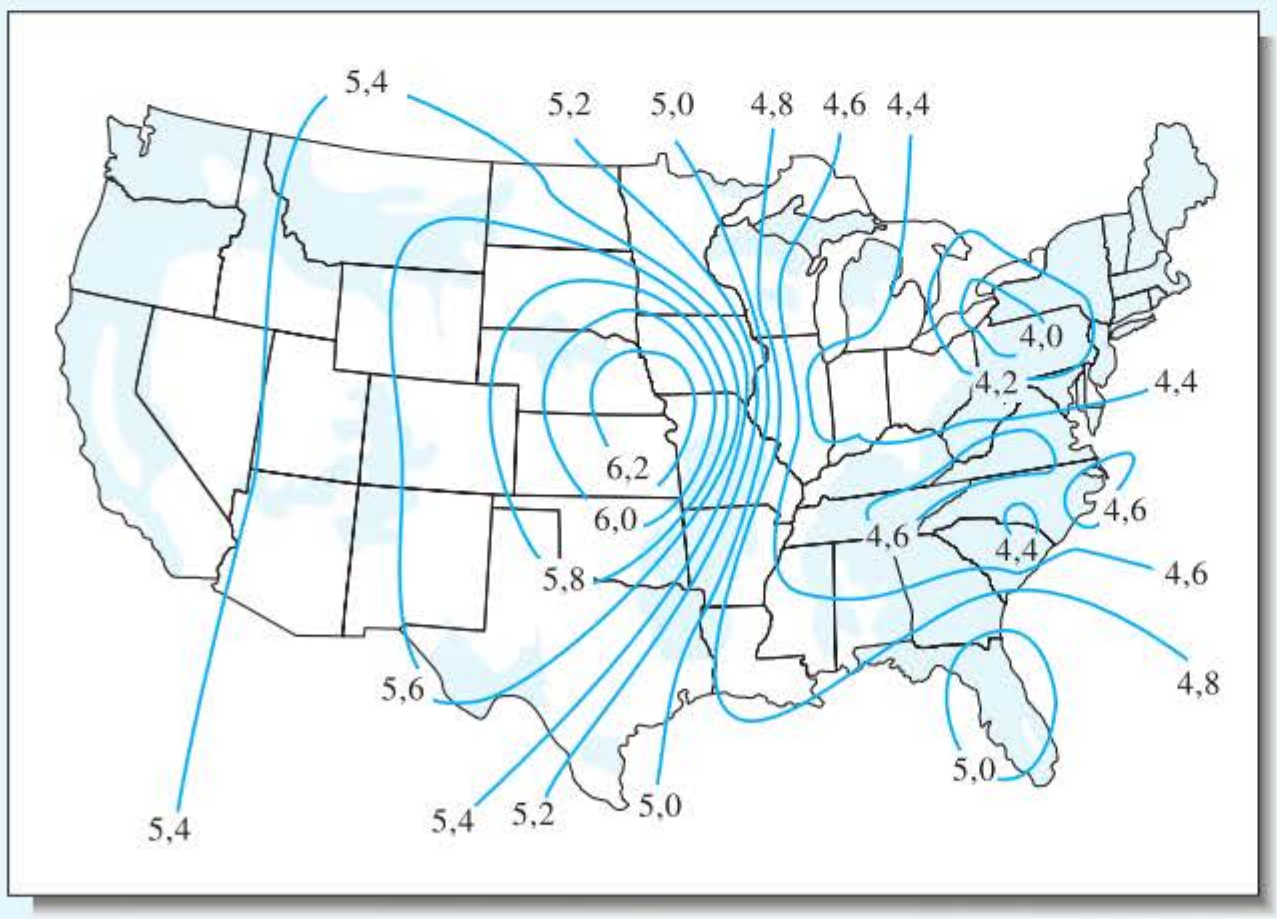


Figure 9E-3 Effet de la présence de calcaire sur le pH des lacs aux États-Unis. Les zones bleutées contiennent peu de calcaire.

[5] J. Root, et al., cités dans *The Effects of Air Pollution and Acid Rain on Fish, Wildlife, and Their Habitats – Introduction.* U. S. Fish and Wildlife Service, Biological Services Program, Eastern Energy and Land Use Team, U. S. Government Publication FWS/OBS-80/40.3, 1982, M. A. Peterson, ed., p 63.

Bien qu'il y ait des sources naturelles de trioxyde de soufre comme les volcans et que la foudre génère du dioxyde d'azote dans l'atmosphère, de grandes quantités de ces composés proviennent de la combustion de charbon riche en soufre et des gaz d'échappement des automobiles. Pour minimiser ces émissions de polluants, quelques pays ont décrété des lois qui imposent des normes strictes aux voitures vendues et utilisées sur leur territoire. Certains états exigent l'installation de filtres destinés à éliminer les oxydes de soufre présents dans les rejets émis par les centrales électriques qui brûlent du charbon. Pour minimiser l'influence des pluies acides sur les lacs, on déverse à leur surface du calcaire en poudre afin d'augmenter le pouvoir tampon de l'eau. Les solutions à ces problèmes requièrent de grandes dépenses de temps, d'énergie et d'argent. Il faut parfois faire des choix économiques difficiles pour préserver la qualité de l'environnement et modifier des habitudes ancrées depuis des décennies.

En 1990, les *Clean Air Act Amendments* ont instauré une nouvelle manière spectaculaire de réglementer le dioxyde de soufre. Le Congrès a défini des limites d'émission aux centrales électriques, comme le montre la **figure 9E-4**, mais n'a proposé aucune méthode spécifique pour satisfaire aux normes. De plus, le Congrès a instauré un système d'échange des émissions par lequel les centrales électriques pouvaient acheter, vendre et échanger des droits de polluer. Bien que l'analyse scientifique et économique détaillée des effets de ces mesures du Congrès soit toujours en cours, il ressort nettement des résultats que les *Clean Air Act Amendments* ont eu un effet positif profond sur les causes et les effets des pluies acides.[6]

La figure 9E-4 montre que les émissions de dioxyde de soufre ont diminué de manière spectaculaire depuis 1990 et sont bien en dessous des limites prévues par l'EPA* et dans les limites imposées par le Congrès. Les effets de ces mesures sur les pluies acides apparaissent sur la carte de la figure 9E-5 qui montre la variation de pourcentage d'acidité dans diverses régions de l'est des États-Unis entre 1983 et 1994.

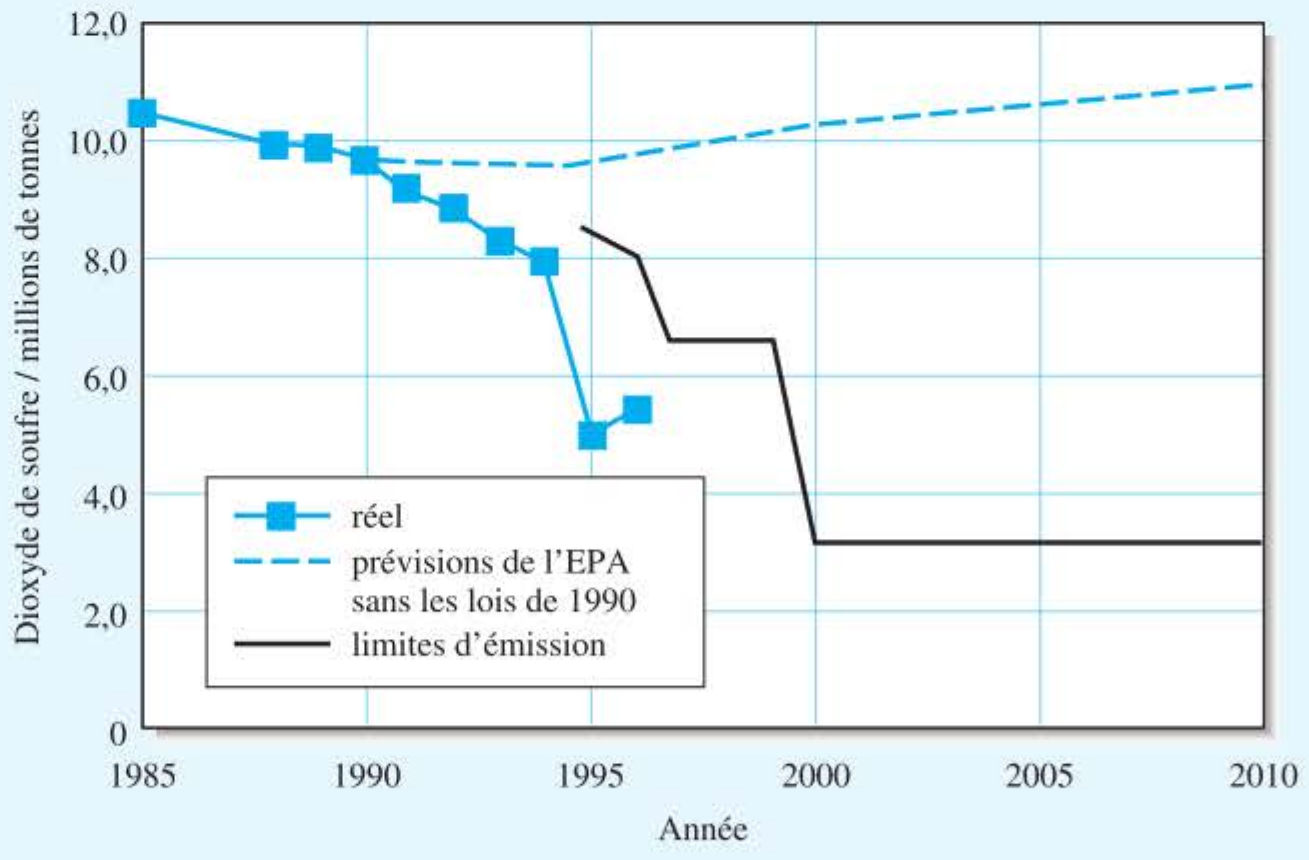


Figure 9E-4 Les émissions de dioxyde de soufre par les centrales électriques aux États-Unis ont chuté en dessous des niveaux requis par la loi. (R. A. Kerr, *Science*, **1998**, *282*, 1024. Copyright 1998 *American Association of the Advancement of Science*. Reproduit avec autorisation de *AAAS*.)

[6] R. A. Kerr, *Science*, **1998**, *282*(5391), 1024, **DOI**: 10.1126/science.282.5391,1024.
* N.d.tr. : *Environmental Protection Agency*.

La réduction significative des pluies acides montrée sur la carte a été attribuée provisoirement à la flexibilité des statuts de régulation imposés en 1990. Un autre résultat surprenant des statuts est que leur application a coûté apparemment beaucoup moins que ce qui avait été prévu à l'origine. Des estimations initiales du coût de l'application des normes d'émission s'élevaient à 10 milliards de dollars par an, mais les données récentes indiquent que le coût réel ne dépasserait pas 1 milliard de dollars par an.[7]

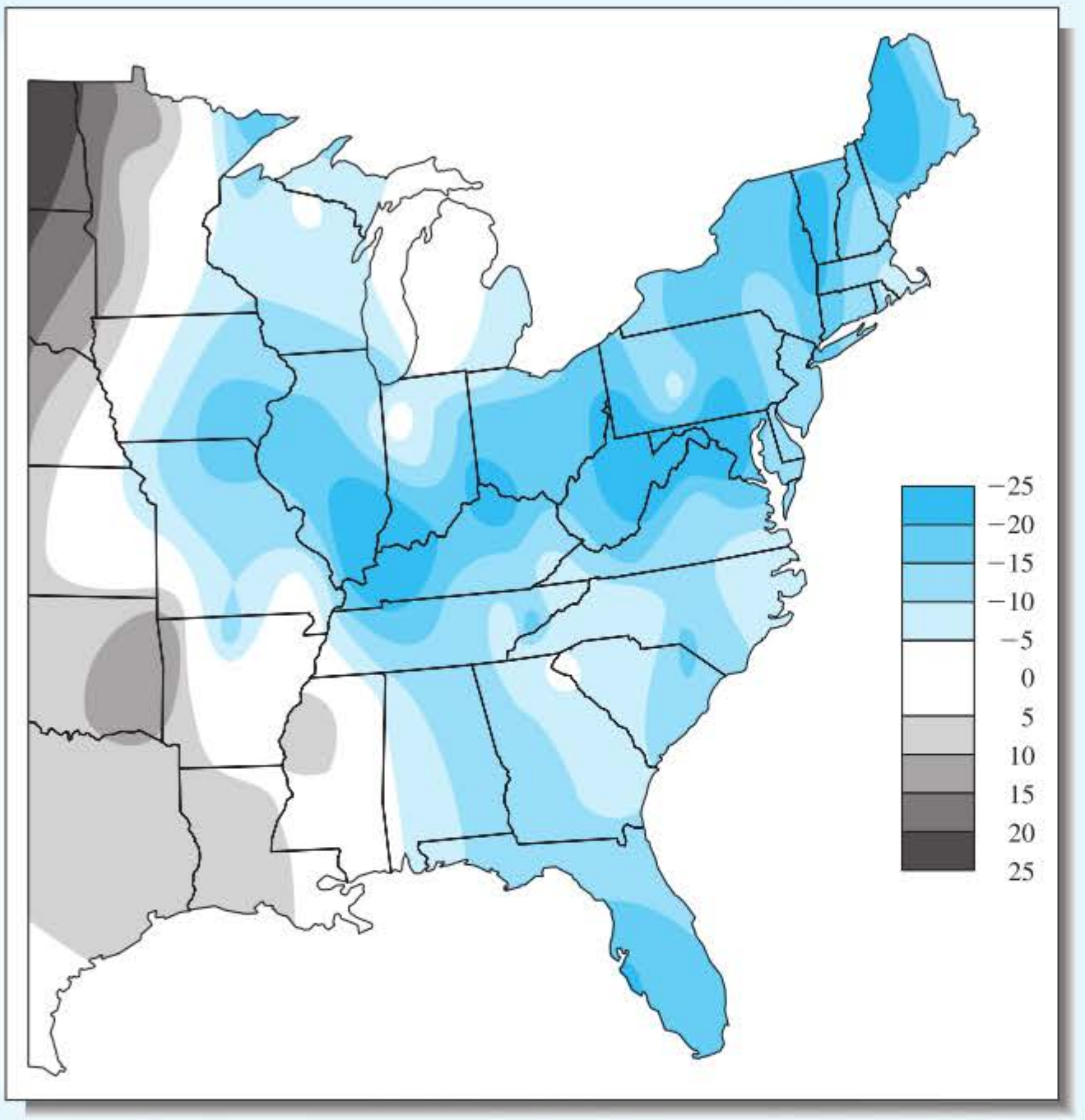


Figure 9E-5 Les précipitations sur la plus grande partie des États-Unis sont devenues moins acides, comme le montre la variation de pourcentage d'acidité entre 1983 et 1994. (R. A. Kerr, *Science*, **1998**, *282*, 1024. Copyright 1998 *American Association of the Advancement of Science*. Reproduit avec autorisation de *AAAS*.)

[7]C. C. Park, *Acid Rain*. New York : Methuen, 1987.

SUR LE WEB

Utilisez un moteur de recherche pour trouver le site internet de *l'agence de protection environnementale suédoise*. Effectuez une recherche sur ce site pour les mots-clés *acidification* et *chaulage*. Lisez l'article de cette page et répondez aux questions suivantes. Selon l'article, quelle est la principale source de la pollution par pluie acide en Suède ? De combien d'unités environ a changé le pH du sol en Suède au cours des dernières décennies ? Qu'est-ce que le chaulage ? Trouvez le lien vers un article sur les émissions de dioxyde de soufre écrit en suédois. Utilisez le traducteur Google pour traduire l'article. Quelle quantité de dioxyde de soufre a été émise en Suède en 1990 ? Et en 2009 ? Quelles sont les causes de cette amélioration ?

Parcourez le site du *Scientific American* (www.sciam.com) et effectuez une recherche avec les mots-clés *acid rain*. Un des résultats devrait être un court article de 2010 intitulé « *Sour Showers* ». Cet article suggère que l'on pourrait à nouveau observer des pluies acides. Quelle est la raison de ce phénomène ? Quelles sont les mesures proposées pour réduire cette nouvelle augmentation des pluies acides ?

QUESTIONS ET PROBLÈMES

9-1. Décrivez brièvement ou définissez et donnez un exemple de
- *(a) un électrolyte faible
- (b) un acide de Brönsted-Lowry
- *(c) l'acide conjugué d'une base de Brönsted-Lowry
- (d) la neutralisation, en termes des concepts de Brönsted-Lowry
- *(e) un solvant amphiprotique
- (f) un zwitterion
- *(g) l'autoprotolyse
- (h) un acide fort
- *(i) le principe de Le Châtelier
- (j) l'effet d'ion commun

9-2. Décrivez brièvement ou définissez et donnez un exemple de
- *(a) un soluté amphotère
- (b) un solvant discriminateur d'acidité
- *(c) l'effet de nivellement
- (d) l'effet d'action de masse

***9-3.** Expliquez brièvement pourquoi, dans une expression de constante d'équilibre, aucun terme ne tient compte de l'eau ni d'un solide pur, bien que ces substances apparaissent dans l'équation ionique nette équilibrée.

9-4. Identifiez l'acide à gauche et sa base conjuguée à droite dans les équations suivantes :

- *(a) $HOCl + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OCl^-$
- (b) $HONH_2 + H_2O \rightleftharpoons HONH_3^+ + OH^-$
- *(c) $NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$
- (d) $2HCO_3^- \rightleftharpoons H_2CO_3 + CO_3^{2-}$
- *(e) $PO_4^{3-} + H_2PO_4^- \rightleftharpoons 2HPO_4^{2-}$

9-5. Identifiez la base à gauche et son acide conjugué à droite dans les équations du problème 9-4.

9-6. Écrivez les expressions de l'autoprotolyse de
- *(a) H_2O
- (b) CH_3COOH
- *(c) CH_3NH_2
- (d) CH_3OH

9-7. Écrivez les expressions des constantes d'équilibre et donnez les valeurs numériques de chaque constante dans
- *(a) la dissociation basique de l'aniline, $C_6H_5NH_2$
- (b) la dissociation acide de l'acide hypochloreux, HClO
- *(c) la dissociation acide du chlorhydrate de méthylammonium, CH_3NH_3Cl
- (d) la dissociation basique de $NaNO_2$
- *(e) la dissociation de H_3AsO_3 en H_3O^+ et AsO_3^{3-}
- (f) la réaction de $C_2O_4^{2-}$ avec H_2O pour donner $H_2C_2O_4$ et OH^-

9-8. Écrivez l'expression du produit de solubilité de
- *(a) CuBr
- *(b) HgClI
- *(c) $PbCl_2$
- (d) $La(IO_3)_3$
- (e) Ag_3AsO_4

9-9. Exprimez le produit de solubilité de chaque substance du problème 9-8 en termes de sa solubilité molaire *s*.

9-10. Calculez le produit de solubilité pour chacune des substances suivantes, sachant que les concentrations molaires de leurs solutions saturées sont indiquées :
- *(a) AgSeCN ($2 \cdot 10^{-8}$ M ; les produits sont Ag^+ et $SeCN^-$)
- (b) $RaSO_4$ ($6{,}6 \cdot 10^{-6}$ M)
- *(c) $Pb(BrO_3)_2$ ($1{,}7 \cdot 10^{-1}$ M)
- (d) $Ce(IO_3)_3$ ($1{,}9 \cdot 10^{-3}$ M)

9-11. Calculez la solubilité des solutés du problème 9-10 pour des solutions dont la concentration en cation est 0,030 M.

9-12. Calculez la solubilité des solutés du problème 9-10 pour des solutions dont la concentration en anion est 0,030 M.

***9-13.** Quelle est la concentration en CrO_4^{2-} nécessaire pour
(a) amorcer la précipitation de Ag_2CrO_4 à partir d'une solution $4{,}13 \cdot 10^{-3}$ M en Ag^+ ?
(b) abaisser la concentration de Ag^+ en solution à $9{,}00 \cdot 10^{-7}$ M ?

9-14. Quelle est la concentration en hydroxyde nécessaire pour
(a) amorcer la précipitation de Al^{3+} à partir d'une solution $4{,}60 \cdot 10^{-2}$ M en $Al_2(SO_4)_3$?
(b) abaisser la concentration en Al^{3+} de la solution précédente à $3{,}50 \cdot 10^{-7}$ M ?

***9-15.** Le produit de solubilité de $Ce(IO_3)_3$ vaut $3{,}2 \cdot 10^{-10}$. Quelle est la concentration en Ce^{3+} dans une solution préparée en mélangeant 50,00 mL de Ce^{3+} 0,0450 M avec 50,00 mL de
(a) eau ?
(b) IO_3^- 0,0450 M ?
(c) IO_3^- 0,250 M ?
(d) IO_3^- 0,0500 M ?

9-16. Le produit de solubilité de K_2PdCl_6 vaut $6 \cdot 10^{-6}$ ($K_2PdCl_6 \rightleftharpoons 2\ K^+ + PdCl_6^{2-}$). Quelle est la concentration en K^+ d'une solution préparée en mélangeant 50,0 mL de KCl 0,200 M avec 50,0 mL de
(a) $PdCl_6^{2-}$ 0,0800 M ?
(b) $PdCl_6^{2-}$ 0,160 M ?
(c) $PdCl_6^{2-}$ 0,240 M ?

9-17. Les produits de solubilité d'une série d'iodures valent

CuI	$K_s = 1 \cdot 10^{-12}$
AgI	$K_s = 8{,}3 \cdot 10^{-17}$
PbI_2	$K_s = 7{,}1 \cdot 10^{-9}$
BiI_3	$K_s = 8{,}1 \cdot 10^{-19}$

Classez ces quatre composés dans l'ordre décroissant de leur solubilité molaire dans
(a) l'eau.
(b) NaI 0,20 M.
(c) une solution 0,020 M du cation soluté.

9-18. Les produits de solubilité d'une série d'hydroxydes valent

BiOOH	$K_s = 4{,}0 \cdot 10^{-10} = [BiO^+][OH^-]$
$Be(OH)_2$	$K_s = 7{,}0 \cdot 10^{-22}$
$Tm(OH)_3$	$K_s = 3{,}0 \cdot 10^{-24}$
$Hf(OH)_4$	$K_s = 4{,}0 \cdot 10^{-26}$

Quel hydroxyde a
(a) la plus faible solubilité dans H_2O ?
(b) la plus faible solubilité dans une solution 0,30 M en NaOH ?

9-19. Calculez le pH de l'eau à 25°C et à 75°C. Les valeurs de pK_a à ces températures sont respectivement 13,99 et 12,70.[8]

9-20. À 25°C, quelles sont les concentrations molaires en H_3O^+ et OH^- en milieu
*(a) C_6H_5COOH 0,0300 M ?
(b) HN_3 0,0600 M ?
*(c) éthylamine 0,100 M ?
(d) triméthylamine 0,200 M ?
*(e) C_6H_5COONa (benzoate de sodium) 0,200 M ?
(f) CH_3CH_2COONa 0,0860 M ?
*(g) chlorhydrate d'hydroxylamine 0,250 M ?
(h) chlorhydrate d'éthylammonium 0,0250 M ?

9-21. À 25°C, quelle est la concentration molaire en ion hydronium en milieu
*(a) acide chloracétique 0,200 M ?
*(b) chloroacétate de sodium 0,200 M ?
(c) méthylamine 0,0200 M ?
(d) chlorhydrate de méthylamine 0,0200 M ?
*(e) chlorhydrate d'aniline $2{,}00 \cdot 10^{-3}$ M ?
(f) HIO_3 0,300 M ?

9-22. Qu'est-ce qu'une solution tampon et quelles sont ses propriétés ?

***9-23.** Définissez le pouvoir tampon.

9-24. Quel est le mélange qui a le plus grand pouvoir tampon : (a) un mélange contenant 0,100 mol de NH_3 et 0,200 mol de NH_4Cl ou (b) un mélange contenant 0,0500 mol de NH_3 et 0,100 mol de NH_4Cl ?

***9-25.** Considérez des solutions préparées en
(a) dissolvant 8,00 mmol de NaOAc dans 200 mL de HOAc 0,100 M.
(b) ajoutant 100 mL de NaOH 0,0500 M à 100 mL de HOAc 0,175 M.
(c) ajoutant 40,0 mL de HCl 0,1200 M à 160,0 mL de NaOAc 0,0420 M.
En quoi ces solutions se ressemblent-elles ? En quoi diffèrent-elles ?

9-26. Consultez l'appendice 3 et choisissez un couple acide-base conjugués qui convienne pour préparer un tampon dont le pH vaut
*(a) 4,5 (b) 8,1 *(c) 10,3 (d) 6,1

***9-27.** Quelle masse de formiate de sodium faut-il ajouter à 500 mL d'acide formique 1,00 M pour obtenir une solution tampon qui ait un pH de 3,50 ?

9-28. Quelle masse de glycolate de sodium faut-il ajouter à 400 mL d'acide glycolique 1,00 M pour obtenir une solution tampon qui ait un pH de 4,00 ?

[8] A. V. Bandura et S. N. Lvov, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **2006**, *25*, 15, **DOI**: 10.1063/1.1928231.

*9-29. Quel volume de HCl 0,200 M faut-il ajouter à 500 mL de mandélate de sodium 0,300 M pour obtenir une solution tampon qui ait un pH de 3,37 ?

9-30. Quel volume de NaOH 2,00 M faut-il ajouter à 300 mL d'acide glycolique 1,00 M pour obtenir une solution tampon qui ait un pH de 4,00 ?

9-31. La proposition suivante est-elle vraie, fausse ou les deux ? Justifiez votre réponse par des équations, des exemples ou des graphiques. « Un tampon maintient constant le pH d'une solution. »

9-32. **Problème-défi.** On peut montrer[9] que le pouvoir tampon vaut

$$\beta = 2{,}303\left(\frac{K_e}{[H_3O^+]} + [H_3O^+] + \frac{c_T K_a [H_3O^+]}{(K_a + [H_3O^+])^2}\right)$$

où c_T est la concentration analytique molaire du tampon.

(a) Montrez que

$$\beta = 2{,}303\,([OH^-] + [H_3O^+] + c_T\alpha_0\alpha_1)$$

(b) Utilisez l'équation donnée en (a) pour expliquer la forme de la figure 9-6.

(c) Différenciez l'équation donnée au début du problème et montrez que le pouvoir tampon est maximal lorsque $\alpha_0 = \alpha_1 = 0{,}5$.

(d) Décrivez les conditions dans lesquelles ces relations s'appliquent.

(e) Le pouvoir tampon est parfois appelé « pente inverse ». Expliquez l'origine de cette dénomination.

[9] J. N. Butler, *Ionic Equilibrium : Solubility and pH Calculations*, New York : Wiley-Interscience, 1998, p. 134.

CHAPITRE 10

Effet des électrolytes sur les équilibres chimiques

© Hulton-Deutsch Collection/CORBIS

Ce calotype d'une feuille a été réalisé en 1844 par l'inventeur du procédé, William Henry Fox Talbot. La première forme de papier photosensible a été obtenue en enduisant le papier d'une solution de chlorure de sodium, en laissant sécher le papier et en appliquant ensuite une couche de nitrate d'argent, ce qui a formé un film de chlorure d'argent. La feuille a été ensuite placée sur le papier et exposée à la lumière. Le chlorure d'argent sur le papier a été produit par l'équilibre chimique $Ag^+ + Cl^- \rightleftharpoons AgCl(s)$ qui est régi par les activités des réactifs et des produits.

*Dans ce chapitre, on explore en détail les effets des électrolytes sur les équilibres chimiques. En toute rigueur, les constantes d'équilibre des réactions chimiques devraient être écrites en termes des activités des espèces participantes. L'**activité** d'une espèce est liée à sa concentration par un facteur appelé le **coefficient d'activité**. Dans certains cas, l'activité d'un réactif est pratiquement égale à sa concentration, et on peut écrire la constante d'équilibre en termes des concentrations des espèces participantes. Toutefois, dans le cas des équilibres ioniques, les activités et les concentrations peuvent être sensiblement différentes. Ces équilibres sont également affectés par les concentrations des électrolytes en solution qui ne participent pas directement à la réaction.*

Les constantes d'équilibre basées sur les concentrations, exprimées par l'équation 9-7 (page 203), donnent une estimation raisonnable, mais pas exacte, des mesures de laboratoire réelles. Dans ce chapitre, on montre comment l'utilisation de la forme approchée de la constante d'équilibre conduit souvent à des erreurs significatives. On explore la différence entre l'activité d'un soluté et sa concentration, on calcule des coefficients d'activité et on les utilise pour modifier l'expression approchée permettant de calculer des concentrations d'espèces qui correspondent au mieux aux systèmes réels à l'équilibre chimique.

10A INFLUENCE DES ÉLECTROLYTES SUR LES ÉQUILIBRES CHIMIQUES

L'expérience montre que la position de la plupart des équilibres en solution dépend de la concentration en électrolyte dans le milieu, même si l'électrolyte ajouté ne contient aucun ion commun avec ceux qui sont impliqués dans l'équilibre. Par exemple, si l'on considère à nouveau l'oxydation de l'ion iodure par l'acide arsénique qui a été décrite dans le paragraphe 9B-1 :

$$H_3AsO_4 + 3I^- + 2H^+ \rightleftharpoons H_3AsO_3 + I_3^- + H_2O$$

Si l'on ajoute à cette solution un électrolyte tel que le nitrate de baryum, le sulfate de potassium ou le perchlorate de sodium, la coloration de l'ion devient moins intense, ce qui indique que la concentration en I_3^- a diminué et que l'équilibre a été déplacé vers la gauche par l'addition d'électrolyte.

La **figure 10-1** illustre également cette influence des électrolytes. La courbe *A* représente la variation du produit des concentrations molaires en ions hydronium et hydroxyde ($\times 10^{14}$) en fonction de la concentration en chlorure de sodium. Ce produit ionique particulier, exprimé en termes de concentrations, est symbolisé par K'_e. À faible concentration en chlorure de sodium, K'_e devient indépendant de la concentration en électrolyte et vaut $1{,}00 \cdot 10^{-14}$, ce qui est la valeur du produit ionique thermodynamique de l'eau, K_e. On appelle **loi limite** une relation qui tend vers une valeur constante lorsqu'un paramètre (dans ce cas, la concentration en électrolyte) tend vers zéro ; la valeur numérique constante observée à cette limite est appelée **valeur limite**.

On ajoute souvent le signe ′ pour indiquer que les constantes d'équilibre sont exprimées en termes de concentrations. Par exemple : K'_e, K'_s, K'_a.

L'ordonnée de la courbe *B* de la figure 10-1 est le produit des concentrations molaires des ions baryum et sulfate ($\times 10^{10}$) dans des solutions saturées de sulfate de baryum. Ce produit de solubilité en termes de concentrations est symbolisé par K'_s. Aux faibles concentrations en électrolyte, K'_s tend vers une valeur limite de $1{,}1 \cdot 10^{-10}$, qui est la valeur thermodynamique de K_s pour le sulfate de baryum.

Lorsque la concentration en électrolyte devient très faible, les constantes d'équilibre exprimées en termes de concentrations tendent vers leurs valeurs thermodynamiques : K_e, K_s, K_a.

La courbe *C* est un graphique de K'_a ($\times 10^5$), le rapport des concentrations impliquées dans l'équilibre de dissociation de l'acide acétique, en fonction de la concentration en électrolyte. Dans ce cas également, l'ordonnée de la fonction tend vers une valeur limite $K_a = 1{,}75 \cdot 10^{-5}$, qui est la constante d'acidité thermodynamique de l'acide acétique.

Les lignes en pointillés de la figure 10-1 représentent le comportement idéal des solutés. Notez que les écarts à l'idéalité peuvent être significatifs. Ainsi, le produit des concentrations molaires des ions hydronium et hydroxyde passe de $1{,}0 \cdot 10^{-14}$ dans l'eau pure à environ $1{,}7 \cdot 10^{-14}$ pour une solution 0,1 M en chlorure de sodium, soit une augmentation de 70%. L'effet est encore plus prononcé avec le sulfate de baryum : dans le chlorure de sodium 0,1 M, K'_s vaut plus du double de sa valeur limite.

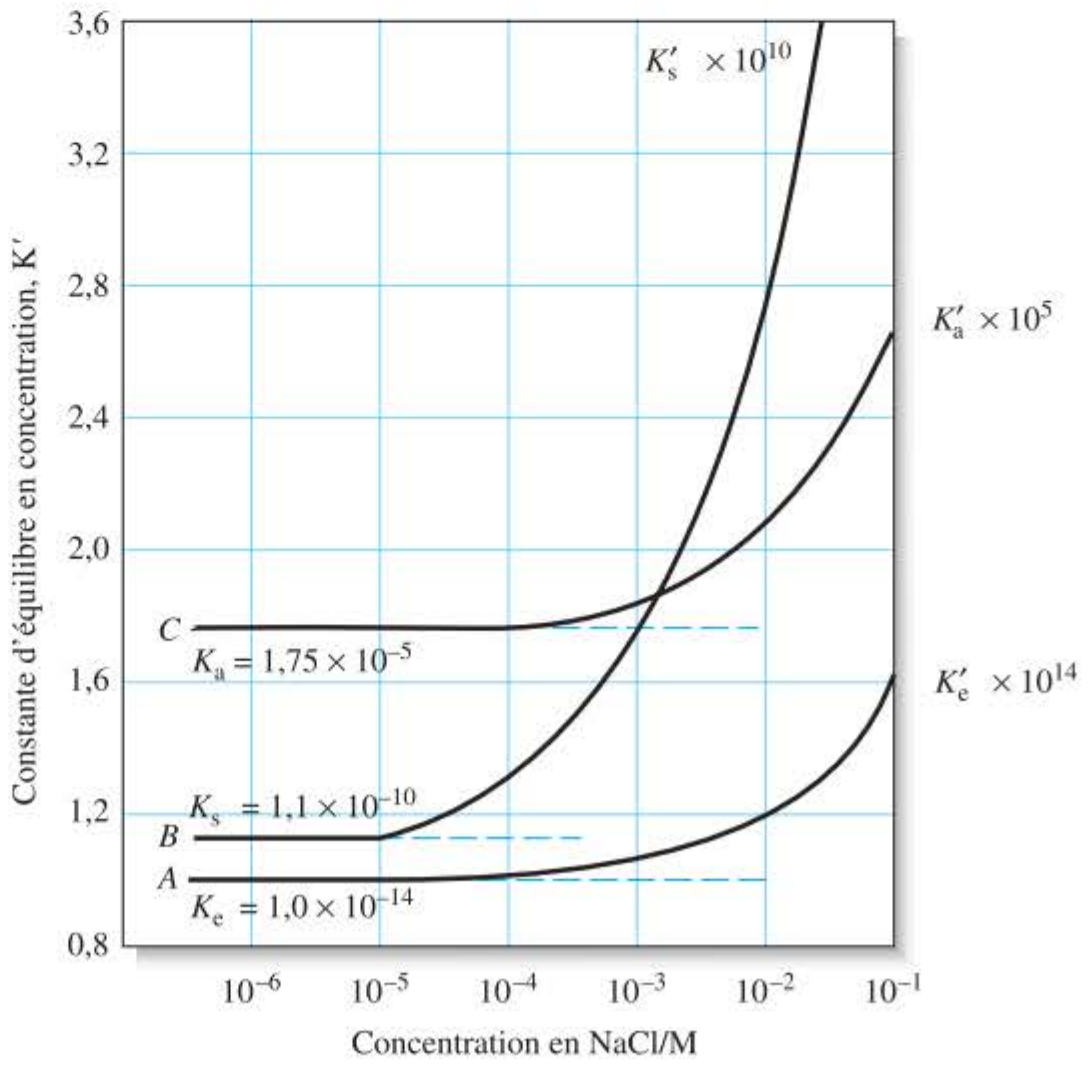


Figure 10-1 Effet de la concentration en électrolyte sur des constantes d'équilibre exprimées en termes de concentrations.

L'effet d'électrolyte illustré sur la figure 10-1 n'est pas particulier au chlorure de sodium. En fait, on aurait observé des courbes similaires en présence de nitrate de potassium ou de perchlorate de sodium au lieu de chlorure de sodium. Dans chaque cas, l'effet observé trouve son origine dans les attractions électrostatiques entre les ions de l'électrolyte et les ions des espèces réagissantes de charge opposée. Puisque les forces électrostatiques associées à tout ion porteur d'une seule charge sont approximativement les mêmes, les trois sels produisent des effets quasi identiques sur les équilibres.

Pour suivre, on va voir comment tenir compte de l'effet d'électrolyte quand on souhaite effectuer des calculs d'équilibre plus exacts que ceux que l'on a faits jusqu'ici.

10A-1 Effet des charges ioniques sur les équilibres

Des études approfondies ont montré que l'importance de l'effet d'électrolyte dépend fortement de la valeur des charges des espèces qui participent à l'équilibre. Lorsque toutes les espèces impliquées sont neutres, la position de l'équilibre est pratiquement indépendante de la concentration en électrolyte. En présence d'espèces ioniques, l'importance de l'effet d'électrolyte augmente avec la charge. Cette règle générale est illustrée par les trois courbes de solubilité de la **figure 10-2**. Notez, par exemple, que dans une solution de nitrate de potassium 0,02 M, la solubilité du sulfate de baryum, constitué de deux ions porteurs de deux charges, est deux fois plus élevée que dans l'eau pure. La même variation de concentration en électrolyte n'augmente la solubilité de l'iodate de baryum que de 25% et celle du chlorure d'argent de 20%. L'effet accru dû aux ions porteurs de deux charges se reflète aussi dans la pente plus élevée de la courbe *B* de la figure 10-1.

10A-2 Effet de la force ionique

Des études systématiques ont montré que lorsqu'on ajoute un électrolyte à un système à l'équilibre, l'effet observé est *indépendant* de la nature chimique de l'électrolyte mais dépend d'une propriété de la solution appelée la **force ionique**. Cette quantité est définie comme suit

$$\text{force ionique} = I = \frac{1}{2}([\text{A}]z_{\text{A}}^2 + [\text{B}]z_{\text{B}}^2 + [\text{C}]z_{\text{C}}^2 + \cdots) \qquad (10\text{-}1)$$

où [A], [B], [C]… représentent les concentrations molaires des ions A, B, C… et Z_A, Z_B, Z_C… sont leurs charges.*

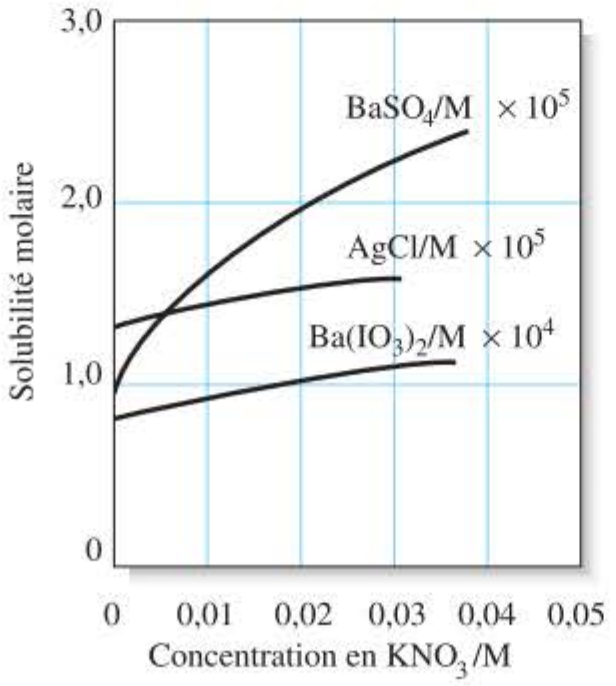


Figure 10-2 Effet de la concentration en électrolyte sur la solubilité de quelques sels pour des composés contenant des ions de charges différentes.

*N.d.tr. : Attention ! Ne confondez pas *Z*, le numéro atomique, et *z*, la valence de l'ion.

EXEMPLE 10-1

Calculez la force ionique de (a) une solution 0,1 M en KNO_3 et (b) une solution 0,1 M en Na_2SO_4.

Solution

(a) Pour la solution de KNO_3, $[K^+]$ et $[NO_3^-]$ valent 0,1 M et

$$I = \frac{1}{2}(0{,}1 \times 1^2 + 0{,}1 \times 1^2) = 0{,}1 \text{ M}$$

(b) Pour la solution de Na_2SO_4, $[Na^+] = 0{,}2$ M et $[SO_4^{2-}] = 0{,}1$ M. Dès lors,

$$I = \frac{1}{2}(0{,}2 \times 1^2 + 0{,}1 \times 2^2) = 0{,}3 \text{ M}$$

EXEMPLE 10-2

Quelle est la force ionique d'une solution qui est 0,05 M en KNO_3 et 0,1 M en Na_2SO_4 ?

Solution

$$I = \frac{1}{2}(0{,}05 \times 1^2 + 0{,}05 \times 1^2 + 0{,}2 \times 1^2 + 0{,}1 \times 2^2) = 0{,}35 \text{ M}$$

Ces exemples montrent que la force ionique d'une solution d'un électrolyte fort contenant uniquement des ions porteurs d'une charge unitaire est égale à sa concentration molaire totale. Par contre, la force ionique est supérieure à la concentration molaire si la solution contient des ions porteurs de charges multiples (voir **tableau 10-1**).

Pour des solutions dont les forces ioniques ne dépassent pas 0,1 M, l'effet d'électrolyte est *indépendant de la nature des ions* et *dépend uniquement de la force ionique*. Dès lors, la solubilité du sulfate de baryum est la même en solution aqueuse d'iodure de sodium, de nitrate de potassium ou de chlorure d'aluminium, pour autant que les concentrations molaires de ces espèces soient telles que leurs forces ioniques soient identiques. Notez que cette indépendance par rapport à la nature de l'électrolyte disparaît aux forces ioniques élevées.

TABLEAU 10-1

Effet de la charge sur la force ionique

Type d'électrolyte	Exemple	Force ionique*
1:1	NaCl	c
1:2	$Ba(NO_3)_2$, Na_2SO_4	$3c$
1:3	$Al(NO_3)_3$, Na_3PO_4	$6c$
2:2	$MgSO_4$	$4c$

* c = molarité du sel.

10A-3 Origine de l'effet de sel

L'effet d'électrolyte (aussi appelé **effet de sel**) qui vient d'être décrit résulte des forces électrostatiques attractives et répulsives qui s'exercent entre les ions de l'électrolyte et les ions impliqués dans l'équilibre. Ces forces ont pour effet d'entourer chaque ion du réactif dissocié d'une couche de solution qui contient un léger excès d'ions de signe opposé. Par exemple, lorsqu'un précipité de sulfate de baryum est en équilibre avec une solution de chlorure de sodium, chaque ion baryum en solution attire Cl^- et repousse Na^+, ce qui crée une atmosphère ionique légèrement négative autour de l'ion baryum. De la même manière, chaque ion sulfate est entouré d'une atmosphère ionique légèrement positive. Ces couches chargées rendent les ions baryum un peu moins positifs et les ions sulfate un peu moins négatifs qu'en l'absence de chlorure de sodium. La conséquence de cet effet d'écran est une diminution de l'attraction globale entre les ions baryum et sulfate, et donc une augmentation de la solubilité de $BaSO_4$ qui croît d'autant plus que le nombre d'ions d'électrolyte en solution augmente. En fait, la *concentration effective* des ions baryum et des ions sulfate diminue à mesure que la force ionique du milieu augmente.

10B LES COEFFICIENTS D'ACTIVITÉ

Pour tenir compte de l'effet des électrolytes sur les équilibres chimiques, les chimistes utilisent un terme appelé activité, a. L'activité, ou concentration efficace, de l'espèce X dépend de la force ionique du milieu et est définie par

$$a_X = [X]\,\gamma_X \tag{10-2}$$

où a_X est l'activité de l'espèce X, [X] sa concentration molaire et γ_X une grandeur sans dimension appelée le **coefficient d'activité**. Le coefficient d'activité et donc l'activité de X dépendent de la force ionique. Si l'on remplace [X] par a_X dans une expression de constante d'équilibre, on trouve que la valeur numérique de la constante est indépendante de la force ionique. Ainsi, pour le précipité X_mY_n, l'expression du produit de solubilité thermodynamique est définie par l'équation

L'activité d'une espèce est une mesure de sa concentration effective qui peut être déterminée par les propriétés colligatives, comme l'augmentation du point d'ébullition ou l'abaissement du point de congélation de l'eau, par la conductivité électrique et par l'effet d'action de masse.

$$K_s = a_X^m \cdot a_Y^n \tag{10-3}$$

L'application de l'équation 10-2 donne

$$K_s = [X]^m\,[Y]^n \cdot \gamma_X^m \gamma_Y^n = K_s' \cdot \gamma_X^m \gamma_Y^n \tag{10-4}$$

Dans cette équation, K_s' est la **constante d'équilibre en concentration** et K_s la constante d'équilibre thermodynamique.[1] Les coefficients d'activité γ_X et γ_Y varient avec la force ionique de manière à ce que la valeur numérique de K_s reste constante et indépendante de la force ionique (contrairement à la constante en concentration K_s').

[1] Dans les chapitres suivants, nous n'utilisons la notation ′ que lorsqu'il est nécessaire de distinguer la constante d'équilibre thermodynamique de la constante d'équilibre en concentration.

10B-1 Propriétés des coefficients d'activité

Les coefficients d'activité ont les propriétés suivantes :

Bien que nous n'utilisions que des concentrations molaires, on peut également exprimer les activités en termes de molalités, de fractions molaires, etc. Les coefficients d'activité seront différents selon l'expression de la concentration utilisée.

1. Le coefficient d'activité d'une espèce est une mesure de l'efficacité avec laquelle cette espèce influence l'équilibre auquel elle participe. Dans les solutions très diluées, où la force ionique est minimale, cette efficacité devient constante et le coefficient d'activité vaut 1. Dans ces conditions, l'activité et la concentration molaire de l'espèce sont identiques (il en est de même pour la constante d'équilibre thermodynamique et la constante d'équilibre en concentration). Toutefois, plus la force ionique augmente, plus l'ion perd de son efficacité et plus son coefficient d'activité diminue. On peut résumer ce comportement en termes des équations 10-2 et 10-3. À force ionique modérée, $\gamma_X < 1$. Cependant, si la solution tend vers une dilution infinie, $\gamma_X \rightarrow 1$ et donc $a_X \rightarrow [X]$ et $K'_s \rightarrow K_s$. À force ionique relativement élevée ($I > 0{,}1$ M), les coefficients d'activité peuvent augmenter et même devenir plus grands que 1. Comme il est difficile d'interpréter le comportement de ces solutions, on limitera la discussion aux domaines des forces ioniques faibles ou modérées (c'est-à-dire pour $I \leq 0{,}1$ M). La **figure 10-3** montre la variation de quelques coefficients d'activité en fonction de la force ionique.

Lorsque $I \rightarrow 0$, $\gamma_X \rightarrow 1$, $a_X \rightarrow [X]$ et $K'_s \rightarrow K_s$.

2. Dans des solutions qui ne sont pas trop concentrées, le coefficient d'activité d'une espèce donnée est indépendant de la nature de l'électrolyte et ne dépend que de la force ionique.
3. Pour une force ionique donnée, le coefficient d'activité d'un ion s'écarte d'autant plus de 1 que la charge de cet ion est élevée. Cet effet est illustré sur la figure 10-3.
4. Le coefficient d'activité d'une molécule non chargée est environ égal à 1, quelle que soit la force ionique.
5. À force ionique donnée, les coefficients d'activité des ions de même charge sont à peu près égaux. Les petites variations entre ions de même charge peuvent être corrélées avec le diamètre efficace des ions hydratés.

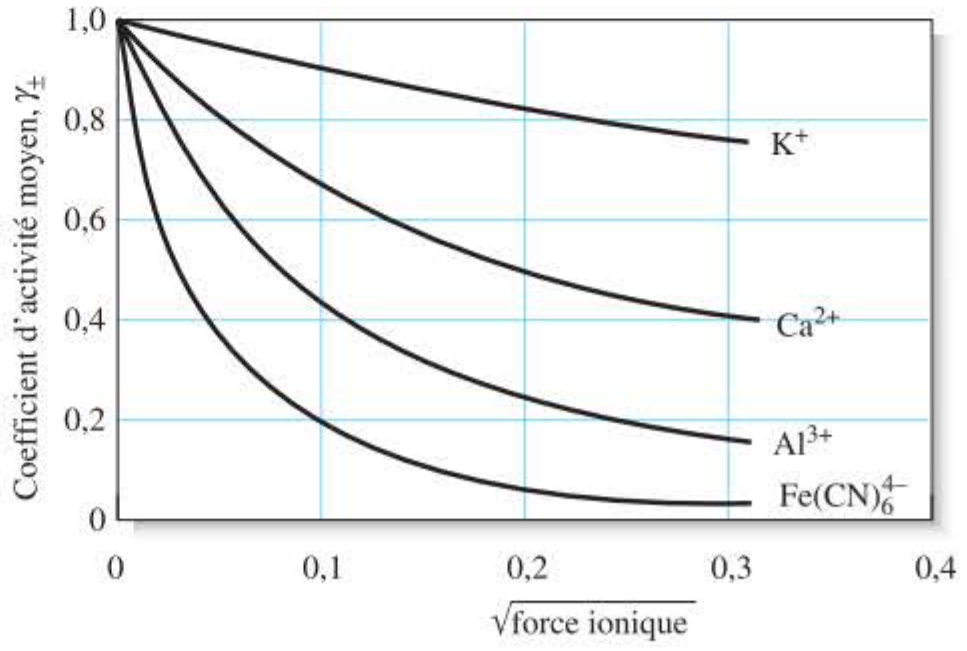


Figure 10-3 Effet de la force ionique sur les coefficients d'activité.

6. Le coefficient d'activité d'un ion donné décrit son comportement effectif dans tous les équilibres auxquels il participe. Par exemple, à force ionique donnée, un seul coefficient d'activité pour l'ion cyanure décrit son influence sur chacun des équilibres suivants :

$$HCN + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CN^-$$
$$Ag^+ + CN^- \rightleftharpoons AgCN(s)$$
$$Ni^{2+} + 4CN^- \rightleftharpoons Ni(CN)_4^{2-}$$

Peter Debye, DuPont Product Information Photographs, 1972341_4471, Hagley Museum and Library.

Peter Debye (1884-1966), né en Europe où il a fait ses études, devint Professeur de chimie à l'Université Cornell en 1940. Il se signala par ses remarquables travaux dans divers domaines de la chimie, notamment les solutions d'électrolyte, la diffraction des rayons X et les propriétés des molécules polaires. Il reçut le Prix Nobel de Chimie en 1936.

10B-2 L'équation de Debye-Hückel

En 1923, P. Debye et E. Hückel ont utilisé le modèle de l'atmosphère ionique, décrit dans le paragraphe 10A-3, pour dériver une équation qui permet de calculer les coefficients d'activité d'ions à partir de leur charge et de leur taille moyenne.[2] Cette équation, appelée l'**équation de Debye-Hückel**, s'écrit

$$-\log \gamma_X = \frac{0{,}51 z_X^2 \sqrt{I}}{1 + 3{,}3\alpha_X \sqrt{I}} \qquad (10\text{-}5)$$

où
γ_X = coefficient d'activité de l'espèce X
z_X = charge de l'espèce X
I = force ionique de la solution
α_X = diamètre effectif de l'ion X hydraté exprimé en nanomètres (10^{-9} m)

Les constantes 0,51 et 3,3 s'appliquent aux solutions aqueuses à 25°C. Pour d'autres températures, il faut employer d'autres valeurs. Malheureusement, la valeur de α_X dans l'équation 10-5 n'est connue qu'avec une très grande incertitude. Elle vaut environ 0,3 nm pour la plupart des ions monovalents. Dès lors, pour ces espèces, le dénominateur de l'équation de Debye-Hückel se réduit approximativement à $1+\sqrt{I}$. Pour des ions de charge plus élevée, α_X peut être atteindre 1,0 nm. D'un point de vue chimique, cette augmentation de taille avec la charge s'explique ainsi : plus la charge de l'ion augmente, plus grand est le nombre de molécules polaires d'eau qui sont maintenues dans sa coque de solvatation. Le second terme du dénominateur est négligeable par rapport au premier pour des forces ioniques inférieures à 0,01 M. À ces forces ioniques, les incertitudes sur α_X ont peu d'importance dans le calcul des coefficients d'activité.

Kielland[3] a évalué des valeurs de α_X pour de nombreux ions à partir d'un grand nombre de données expérimentales. Ses meilleures valeurs de diamètres effectifs sont données dans le **tableau 10-2**. On y présente aussi des coefficients d'activité calculés à partir de l'équation 10-5 en utilisant ces valeurs pour le paramètre de taille. Il est malheureusement impossible de déterminer expérimentalement des coefficients d'activité d'ions isolés tels que ceux du tableau 10-2 car toutes les méthodes expérimentales ne donnent qu'un coefficient d'activité moyen des ions chargés positivement et négativement en solution. En d'autres termes, il est impossible de mesurer les propriétés d'ions

Lorsque I est inférieur à 0,01 M, $1 + \sqrt{I} \approx 1$, et l'équation 10-5 devient

$$-\log \gamma_X = 0{,}51 \cdot z_X^2 \cdot \sqrt{I}$$

Cette équation est appelée la loi limite de Debye-Hückel. Donc, dans des solutions de très faible force ionique ($I < 0{,}01$ M), on peut utiliser cette loi pour calculer des valeurs approchées des coefficients d'activité.

[2] P. Debye et E. Hückel, *Phyzik. Z.*, **1923**, *24*, 185 (Voir *Sur le Web*).
[3] J. Kielland, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1937**, *59*, 1675, **DOI**: 10.1021/ja01288a032.

TABLEAU 10-2

Coefficients d'activité d'ions à 25 °C

Ion	α_X/nm	Coefficient d'activité à la force ionique indiquée				
		0,001	0,005	0,01	0,05	0,1
H_3O^+	0,9	0,967	0,934	0,913	0,85	0,83
Li^+, $C_6H_5COO^-$	0,6	0,966	0,930	0,907	0,83	0,80
Na^+, IO_3^-, HSO_3^-, HCO_3^-, $H_2PO_4^-$, $H_2AsO_4^-$, OAc^-	0,4–0,45	0,965	0,927	0,902	0,82	0,77
OH^-, F^-, SCN^-, HS^-, ClO_3^-, ClO_4^-, BrO_3^-, IO_3^-, MnO_4^-	0,35	0,965	0,926	0,900	0,81	0,76
K^+, Cl^-, Br^-, I^-, CN^-, NO_2^-, NO_3^-, $HCOO^-$	0,3	0,965	0,925	0,899	0,81	0,75
Rb^+, Cs^+, Tl^+, Ag^+, NH_4^+	0,25	0,965	0,925	0,897	0,80	0,75
Mg^{2+}, Be^{2+}	0,8	0,872	0,756	0,690	0,52	0,44
Ca^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Sn^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, phtalate^{2-}	0,6	0,870	0,748	0,676	0,48	0,40
Sr^{2+}, Ba^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, S^{2-}	0,5	0,869	0,743	0,668	0,46	0,38
Pb^{2+}, CO_3^{2-}, SO_3^{2-}, $C_2O_4^{2-}$	0,45	0,868	0,741	0,665	0,45	0,36
Hg_2^{2+}, SO_4^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, CrO_4^{2-}, HPO_4^{2-}	0,40	0,867	0,738	0,661	0,44	0,35
Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, La^{3+}, Ce^{3+}	0,9	0,737	0,540	0,443	0,24	0,18
PO_4^{3-}, $Fe(CN)_6^{3-}$	0,4	0,726	0,505	0,394	0,16	0,095
Th^{4+}, Zr^{4+}, Ce^{4+}, Sn^{4+}	1,1	0,587	0,348	0,252	0,10	0,063
$Fe(CN)_6^{4-}$	0,5	0,569	0,305	0,200	0,047	0,020

Source : Reproduit avec l'autorisation de J. Kielland, *J. Am. Chem. Soc.*, **1937**, *59*, 1675, **DOI**: 10.1021/ja01288a032. Copyright 1937 American Chemical Society.

individuels en présence de contre-ions de signe opposé et de molécules de solvant. Il faut cependant souligner que les coefficients d'activité moyens calculés à partir des données du tableau 10-2 sont en bon accord avec les valeurs expérimentales.

ENCADRÉ 10-1

Les coefficients d'activité moyens

Le coefficient d'activité moyen de l'électrolyte A_mB_n est défini par

$$\gamma_\pm = \text{coefficient d'activité moyen} = (\gamma_A^m \gamma_B^n)^{1/(m+n)}$$

On peut mesurer le coefficient d'activité moyen de plusieurs manières, mais, expérimentalement, il est impossible d'en tirer les coefficients d'activité individuels γ_A et γ_B. Par exemple, si

$$K_s = [A]^m\,[B]^n \cdot \gamma_A^m\,\gamma_B^n = [A]^m\,[B]^n \gamma_\pm^{(m+n)}$$

on peut obtenir K_s en mesurant la solubilité de A_mB_n dans une solution où la concentration en électrolyte tend vers zéro (c'est-à-dire où γ_A et $\gamma_B \rightarrow 1$ simultanément). Une seconde mesure de solubilité à une force ionique I_1 donne des valeurs de [A] et [B] qui permettent de calculer $\gamma_A^m\gamma_B^n = \gamma_\pm^{(m+n)}$ pour cette force ionique. Il est important de comprendre que cette méthode ne fournit pas assez de données expérimentales pour permettre de calculer les grandeurs *individuelles* γ_A et γ_B et qu'aucune information expérimentale supplémentaire ne peut permettre d'évaluer ces grandeurs. Cette constatation a un caractère général, et la détermination *expérimentale* des coefficients d'activité individuels est impossible.

EXEMPLE 10-3

(a) Utilisez l'équation 10-5 pour calculer le coefficient d'activité de Hg^{2+} dans une solution qui a une force ionique de 0,085 M. Prenez 0,5 nm comme diamètre effectif de cet ion. (b) Comparez la valeur calculée en (a) avec le coefficient d'activité obtenu par interpolation des données du tableau 10-2 pour des coefficients de l'ion à des forces ioniques de 0,1 M et 0,05 M.

Solution

(a)
$$-\log \gamma_{Hg^{2+}} = \frac{(0{,}51)(2)^2\sqrt{0{,}085}}{1 + (3{,}3)(0{,}5)\sqrt{0{,}085}} \approx 0{,}4016$$

$$\gamma_{Hg^{2+}} = 10^{-0{,}4016} = 0{,}397 \approx 0{,}40$$

Comme on le montre dans l'exemple 10-3b, on peut obtenir par interpolation les valeurs approchées de coefficients d'activité pour les forces ioniques qui ne sont pas reprises dans le tableau 10-2.

(b) D'après le tableau 10-2

I	$\gamma_{Hg^{2+}}$
0,1 M	0,38
0,05 M	0,46

Donc, quand $\Delta I = (0{,}10\ M - 0{,}05\ M) = 0{,}05\ M$, $\Delta\gamma_{Hg^{2+}} = 0{,}46 - 0{,}38 = 0{,}08$.
Pour une force ionique de 0,085 M,

$$\Delta I = (0{,}100\ M - 0{,}085\ M) = 0{,}015\ M$$

et

$$\Delta\gamma_{Hg^{2+}} = \frac{0{,}015}{0{,}05} \times 0{,}08 = 0{,}024$$

Donc,

$$\gamma_{Hg^{2+}} = 0{,}38 + 0{,}024 = 0{,}404 \approx 0{,}40$$

En se basant sur l'accord entre les valeurs calculées et expérimentales des coefficients d'activité moyens des ions, on peut estimer que la relation de Debye-Hückel et les données du tableau 10-2 donnent des coefficients d'activité satisfaisants pour des forces ioniques allant jusqu'à 0,1 M. Au delà de cette valeur, l'équation cesse d'être valable, et on doit déterminer expérimentalement des coefficients d'activité moyens.

En général, on admet que la loi limite de Debye-Hückel est valable pour des valeurs de I inférieures à environ 0,01 pour des ions porteurs d'une charge unitaire.

10B-3 Calculs d'équilibre utilisant des coefficients d'activité

Les calculs d'équilibre qui utilisent des activités conduisent à des résultats en meilleur accord avec les valeurs expérimentales que ceux qui sont effectués avec des concentrations molaires. Sauf indication contraire, les constantes d'équilibre trouvées dans les tables sont généralement basées sur les activités et sont donc des constantes d'équilibre thermodynamiques. Les exemples suivants illustrent la manière d'appliquer les coefficients d'activité du tableau 10-2 pour calculer des constantes d'équilibre.

EXEMPLE 10-4

Déterminez l'erreur relative causée par l'omission des coefficients d'activité lors du calcul de la solubilité de $Ba(IO_3)_2$ dans une solution de $Mg(IO_3)_2$ 0,033 M. Le produit de solubilité thermodynamique de $Ba(IO_3)_2$ vaut $1{,}57 \cdot 10^{-9}$ (voir appendice 2).

Solution

Tout d'abord, on écrit l'expression du produit de solubilité en termes d'activités :

$$K_s = a_{Ba^{2+}} \cdot a^2_{IO_3^-} = 1{,}57 \cdot 10^{-9}$$

où $a_{Ba^{2+}}$ et $a_{IO_3^-}$ sont les activités des ions baryum et iodate. En remplaçant dans cette équation les activités par les coefficients d'activité multipliés par les concentrations (équation 10-2), on obtient

$$K_s = [Ba^{2+}]\,\gamma_{Ba^{2+}} \cdot [IO_3^-]^2\,\gamma^2_{IO_3^-} \qquad (10\text{-}6)$$

où $\gamma_{Ba^{2+}}$ et $\gamma_{IO_3^-}$ sont les coefficients d'activité des deux ions. L'expression modifiée donne

$$K_s' = \frac{K_s}{\gamma_{Ba^{2+}}\gamma^2_{IO_3^-}} = [Ba^{2+}]\,[IO_3^-]^2$$

où K_s' est le *produit de solubilité en termes de concentrations*.

La force ionique de la solution est obtenue à partir de l'équation 10-1 :

$$I = \tfrac{1}{2}([Mg^{2+}] \times 2^2 + [IO_3^-] \times 1^2)$$

$$= \tfrac{1}{2}(0{,}033\ \text{M} \times 4 + 0{,}066\ \text{M} \times 1) = 0{,}099\ \text{M} \approx 0{,}1\ \text{M}$$

En calculant I, on a supposé que les ions Ba^{2+} et IO_3^- issus du précipité n'affectent pas significativement la force ionique de la solution. Cette simplification semble justifiée, en raison de la faible solubilité de l'iodate de baryum et de la concentration relativement élevée de $Mg(IO_3)_2$. Lorsqu'il n'est pas possible de faire cette approximation, les concentrations des deux ions peuvent être estimées par des calculs de solubilité où les activités et les concentrations sont supposées égales (comme dans les exemples 9-3, 9-4 et 9-5). Ces concentrations peuvent alors être introduites afin d'optimiser la valeur de I (voir résumé de la feuille de calcul).

En revenant au tableau 10-2, on trouve qu'à une force ionique de 0,1 M,

$$\gamma_{Ba^{2+}} = 0{,}38 \qquad \gamma_{IO_3^-} = 0{,}77$$

Si la force ionique calculée ne correspondait pas à une des colonnes du tableau, il faudrait calculer $\gamma_{Ba^{2+}}$ et $\gamma_{IO_3^-}$ à l'aide de l'équation 10-5.

La substitution dans l'expression du produit de solubilité thermodynamique donne

$$K_s' = \frac{1{,}57 \cdot 10^{-9}}{(0{,}38)(0{,}77)^2} = 6{,}97 \cdot 10^{-9}$$

$$[Ba^{2+}]\,[IO_3^-]^2 = 6{,}97 \cdot 10^{-9}$$

En procédant maintenant comme dans les calculs de solubilité précédents,

$$\text{solubilité} = [Ba^{2+}]$$

$$[IO_3^-] = 2 \times 0{,}033 + 2\,[Ba^{2+}] \approx 0{,}066\ \text{M}$$

$$[Ba^{2+}]\,(0{,}066)^2 = 6{,}97 \cdot 10^{-9}$$

$$[Ba^{2+}] = \text{solubilité} = 1{,}60 \cdot 10^{-6}\ \text{M}$$

Si l'on ne tient pas compte des activités, la solubilité se calcule comme suit :

$$[Ba^{2+}]\,(0{,}066)^2 = 1{,}57 \cdot 10^{-9}$$

$$[Ba^{2+}] = \text{solubilité} = 3{,}60 \cdot 10^{-7}\ \text{M}$$

$$\text{Erreur relative} = \frac{3{,}60 \cdot 10^{-7} - 1{,}60 \cdot 10^{-6}}{1{,}60 \cdot 10^{-6}} \times 100\% = -77\%$$

EXEMPLE 10-5

Utilisez les activités pour calculer la concentration en ions hydronium dans une solution 0,120 M en HNO_2 qui est aussi 0,0500 M en NaCl. Quelle est l'erreur relative causée par l'omission des coefficients d'activité ?

Solution

La force ionique de cette solution vaut

$$I = \frac{1}{2}\,(0{,}0500\ \text{M} \times 1^2 + 0{,}0500\ \text{M} \times 1^2) = 0{,}0500\ \text{M}$$

Dans le tableau 10-2, pour une force ionique de 0,050 M, on trouve

$$\gamma_{H_3O^+} = 0{,}85 \qquad \gamma_{NO_2^-} = 0{,}81$$

De plus, d'après la règle 4 (page 240), on peut écrire

$$\gamma_{HNO_2} = 1{,}0$$

Ces trois valeurs de γ permettent de calculer une constante de dissociation en termes de concentrations à partir de la constante thermodynamique de $7{,}1 \cdot 10^{-4}$ (voir appendice 3) :

$$K_a' = \frac{[H_3O^+]\,[NO_2^-]}{[HNO_2]} = \frac{K_a \cdot \gamma_{HNO_2}}{\gamma_{H_3O^+}\,\gamma_{NO_2^-}} = \frac{7{,}1 \cdot 10^{-4} \times 1{,}0}{0{,}85 \times 0{,}81} = 1{,}03 \cdot 10^{-3}$$

En procédant comme dans l'exemple 9-7, on écrit

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_a c_a} = \sqrt{1{,}03 \cdot 10^{-3} \times 0{,}120} = 1{,}11 \cdot 10^{-2}\ \text{M}$$

Notez que si l'on prend des coefficients d'activité unitaires, $[H_3O^+] = 9{,}2 \cdot 10^{-3}$ M.

$$\text{Erreur relative} = \frac{9{,}2 \cdot 10^{-3} - 1{,}11 \cdot 10^{-2}}{1{,}11 \cdot 10^{-2}} \times 100\% = -17\%$$

Dans cet exemple, on a supposé que la contribution de la dissociation de l'acide à la force ionique était négligeable. De plus, on a utilisé la solution approchée pour calculer la concentration en ions hydronium. Voir le problème 10-19 pour une discussion de ces approximations.

10B-4 Omission des coefficients d'activité dans les calculs d'équilibre

En général, on néglige les coefficients d'activité et on utilise simplement les concentrations molaires dans les applications de la loi d'équilibre. Cette approximation simplifie les calculs et réduit considérablement la quantité de données nécessaires. Dans la plupart des cas, l'erreur introduite par l'hypothèse d'un coefficient d'activité unitaire n'est pas assez importante pour conduire à des conclusions erronées. Toutefois, il ressort des exemples précédents que le fait de ne pas tenir compte des coefficients d'activité peut introduire des erreurs numériques significatives dans les calculs de ce type. Ainsi, notez qu'en négligeant les activités dans l'exemple 10-4, il en est résulté une erreur relative d'environ –77%. Il faut être attentif aux situations où le remplacement de l'activité par la concentration peut entraîner les erreurs les plus importantes. On observe des différences significatives lorsque la force ionique est élevée (supérieure à 0,01 M) ou lorsque les ions impliqués portent plusieurs charges (tableau 10-2). Pour les solutions diluées (force ionique $I < 0{,}01$ M) de non-électrolytes ou d'ions porteurs d'une seule charge, les calculs d'équilibre utilisant des concentrations sont souvent relativement exacts. Lorsque, comme c'est souvent le cas, les solutions ont des forces ioniques supérieures à 0,01 M, il faut tenir compte des activités. Des applications sur ordinateur comme Excel réduisent considérablement le temps et les efforts requis pour faire ces calculs. Il est aussi important de noter que la diminution de solubilité qui résulte de la présence d'un ion commun au précipité (l'effet d'ion commun) est partiellement compensée par la plus grande concentration en électrolyte associée à la présence du sel contenant l'ion commun.

Résumé de la feuille de calcul Dans le chapitre 5 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*, 2e éd., on étudie la solubilité d'un sel en présence d'un électrolyte qui modifie la force ionique de la solution. La solubilité modifie aussi la force ionique. On trouve d'abord une solution itérative dans laquelle on détermine la solubilité en prenant des coefficients d'activité unitaires. On calcule ensuite la force ionique que l'on utilise pour trouver les coefficients d'activité que l'on utilise à leur tour pour obtenir une nouvelle valeur de la solubilité. On continue le processus d'itération jusqu'à atteindre une valeur constante. On emploie ensuite le Solveur d'Excel pour calculer directement la solubilité à partir d'une équation qui contient tous les paramètres.

QUESTIONS ET PROBLÈMES

***10-1.** Faites la distinction entre
(a) l'activité et le coefficient d'activité.
(b) la constante d'équilibre thermodynamique et la constante d'équilibre en termes de concentrations.

10-2. Donnez les propriétés générales des coefficients d'activité.

***10-3.** En négligeant les effets dus aux variations de volume, pensez-vous que la force ionique (1) augmente, (2) diminue ou (3) reste pratiquement constante lors de l'addition de NaOH à une solution diluée de
(a) chlorure de magnésium [il se forme $Mg(OH)_2(s)$] ?
(b) acide chlorhydrique ?
(c) acide acétique ?

10-4. En négligeant les effets dus aux variations de volume, pensez-vous que la force ionique (1) augmente, (2) diminue ou (3) reste pratiquement constante lors de l'addition de chlorure de fer(III) à
(a) HCl ?
(b) NaOH ?
(c) $AgNO_3$?

***10-5.** Expliquez pourquoi le coefficient d'activité des ions dissous dans l'eau est généralement plus petit que celui des molécules neutres.

10-6. Expliquez pourquoi le coefficient d'activité d'une molécule neutre vaut habituellement 1.

***10-7.** Expliquez pourquoi la pente initiale pour Ca^{2+} dans la figure 10-3 est plus grande que celle de K^+.

10-8. Quelle est la valeur numérique du coefficient d'activité de l'ammoniac aqueux (NH_3) à une force ionique de 0,2 M ?

10-9. Calculez la force ionique d'une solution qui est
*(a) 0,030 M en $FeSO_4$
(b) 0,30 M en $(NH_4)_2CrO_4$.
*(c) 0,30 M en $FeCl_3$ et 0,20 M en $FeCl_2$.
(d) 0,030 M en $La(NO_3)_3$ et 0,060 M en $Fe(NO_3)_2$.

10-10. À l'aide de l'équation 10-5, calculez le coefficient d'activité de
*(a) Fe^{3+} à $I = 0{,}062$ M
(b) Pb^{2+} à $I = 0{,}042$ M
*(c) Ce^{4+} à $I = 0{,}070$ M
(d) Sn^{4+} à $I = 0{,}045$ M

10-11. Calculez les coefficients d'activité pour les espèces du problème 10-10 par interpolation linéaire des données du tableau 10-2.

10-12. Pour une solution dans laquelle $I = 8{,}0 \cdot 10^{-2}$, calculez K_s' pour
*(a) AgSCN
(b) PbI_2
*(c) $La(IO_3)_3$
(d) $MgNH_4PO_4$

***10-13.** Utilisez des activités pour calculer la solubilité molaire de $Zn(OH)_2$ dans
(a) KCl 0,0200 M
(b) K_2SO_4 0,0300 M
(c) la solution obtenue en mélangeant 40,0 mL de KOH 0,250 M avec 60,0 mL de $ZnCl_2$ 0,0250 M
(d) la solution obtenue en mélangeant 20,0 mL de KOH 0,100 M avec 80,0 mL de $ZnCl_2$ 0,0250 M

***10-14.** Calculez les solubilités des composés suivants dans une solution 0,0333 M de $Mg(ClO_4)_2$ en utilisant (1) les activités et (2) les concentrations molaires :
(a) AgSCN
(b) PbI_2
(c) $BaSO_4$
(d) $Cd_2Fe(CN)_6$

$$Cd_2Fe(CN)_6(s) \rightleftharpoons 2Cd^{2+} + Fe(CN)_6^{4-} \qquad K_s = 3{,}2 \cdot 10^{-17}$$

***10-15.** Calculez les solubilités des composés suivants dans une solution 0,0167 M de $Ba(NO_3)_2$ en utilisant (1) les activités et (2) les concentrations molaires :
(a) $AgIO_3$
(b) $Mg(OH)_2$
(c) $BaSO_4$
(d) $La(IO_3)_3$

10-16. Calculez l'erreur relative sur la solubilité si l'on utilise les concentrations au lieu des activités pour les composés suivants dans du KNO_3 0,0500 M en utilisant les produits de solubilité thermodynamiques de l'appendice 2.
*(a) CuCl ($\alpha_{Cu^+} = 0{,}3$ nm)
(b) $Fe(OH)_2$
*(c) $Fe(OH)_3$
(d) $La(IO_3)_3$
(e) Ag_3AsO_4 ($\alpha_{AsO_4^{3-}} = 0{,}4$ nm)

10-17. Calculez l'erreur relative sur la concentration en ions hydronium si l'on utilise les concentrations au lieu des activités lors du calcul du pH des solutions tampons suivantes en utilisant les constantes thermodynamiques de l'appendice 3.
*(a) HOAc 0,150 M et NaOAc 0,250 M
(b) NH_3 0,0400 M et NH_4Cl 0,100 M

(c) $ClCH_2COOH$ 0,0200 M et $ClCH_2COONa$ 0,0500 M ($a_{ClCH_2COO^-} = 0{,}35$ nm)

10-18. Concevez et construisez une feuille de calcul pour calculer les coefficients d'activité dans un format similaire au tableau 10-2. Introduisez les valeurs de α_X dans les cellules A3, A4, A5, … et introduisez les charges ioniques dans les cellules B3, B4, B5, …. Introduisez dans les cellules C2:G2 les séries de valeurs de forces ioniques données dans le tableau 10-2. Entrez la formule donnant le coefficient d'activité dans les cellules C3:G3. Assurez-vous d'utiliser les références absolues des cellules pour la force ionique dans vos formules du coefficient d'activité. Enfin, copiez les formules donnant les coefficients d'activité dans les rangées situées sous la rangée C en sélectionnant C3:G3 et en tirant la poignée de remplissage vers le bas. Comparez les coefficients d'activité calculés à ceux du tableau 10-2. Trouvez-vous des différences ? Si oui, expliquez leur origine.

10-19. **Problème-défi.** Dans. l'exemple 10-5, on a négligé la contribution de l'acide nitreux à la force ionique. On a également utilisé une solution simplifiée pour la concentration en ions hydronium,

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_a c_a}$$

(a) Effectuez une résolution itérative du problème dans laquelle vous calculez la force ionique réelle, d'abord sans tenir compte de la dissociation de l'acide. Calculez ensuite les coefficients d'activité des ions en utilisant l'équation de Debye-Hückel, calculez un nouveau K_a et une nouvelle valeur de $[H_3O^+]$. Répétez le processus, mais en utilisant les concentrations de $[H_3O^+]$ et $[NO_2^-]$ en plus de NaCl 0,05 M pour calculer une nouvelle force ionique. Calculez à nouveau les coefficients d'activité, la constante K_a et une nouvelle valeur de $[H_3O^+]$. Continuez les itérations jusqu'à l'obtention de deux valeurs successives de $[H_3O^+]$ égales à 0,1% près. Combien d'itérations avez-vous dû effectuer ? Quelle est l'erreur relative entre votre valeur finale et la valeur obtenue dans l'exemple 10-5 sans correction d'activité ? Quelle est l'erreur relative entre la première valeur que vous avez calculée et la dernière ? Vous pouvez utiliser une feuille de calcul pour vous aider dans les calculs.

(b) Effectuez à présent le même calcul, mais cette fois en calculant la concentration en ions hydronium à l'aide de l'équation quadratique ou de la méthode des approximations successives chaque fois que vous calculez une nouvelle force ionique. Quelle amélioration observez-vous par rapport aux résultats obtenus en (a) ?

(c) Dans quels cas des corrections d'activité comme celles calculées en (a) sont-elles nécessaires ? De quelles variables doit-on tenir compte pour décider s'il faut effectuer ces corrections ?

(d) Dans quels cas des corrections comme celles calculées en (b) sont-elles nécessaires ? Quels critères doit-on utiliser pour décider s'il faut effectuer ces corrections ?

(e) Supposez que vous essayiez de calculer les concentrations en ions dans une matrice complexe comme du sérum sanguin ou de l'urine. Est-il possible de faire des corrections d'activité dans un tel système ? Expliquez votre réponse.

CHAPITRE 11

Résolution de problèmes d'équilibre pour des systèmes complexes

Les équilibres complexes sont extrêmement importants dans de nombreux domaines scientifiques. Ces équilibres jouent un rôle important dans l'environnement. Les rivières et les lacs sont soumis à de nombreuses sources de pollution qui peuvent rendre leur eau impropre à la consommation, à la baignade ou à la pêche. Un des principaux problèmes communs aux lacs est l'eutrophisation causée par l'épandage d'engrais, comme des phosphates et des nitrates, par l'évacuation d'eaux usées, de détergents, de déchets animaux et par l'érosion du sol. Ces apports nutritifs sont impliqués dans des équilibres complexes qui provoquent l'explosion des populations de végétaux aquatiques tels que des algues et des jacinthes d'eau (photo). Lorsque ces plantes meurent et tombent au fond du lac, les bactéries de décomposition épuisent l'oxygène dissous dans les couches inférieures du lac, ce qui peut conduire à la mort des poissons par manque d'oxygène. Les calculs impliqués dans les équilibres complexes constituent le principal sujet de ce chapitre. On décrit l'approche systématique de la résolution de problèmes impliquant des équilibres multiples et on présente aussi le calcul de la solubilité quand l'équilibre est influencé par le pH et par la formation de complexes.

Wolfgang Kaehler/CORBIS

L'introduction d'un nouveau système d'équilibre dans une solution ne modifie les constantes d'aucun des équilibres préexistants.

Les solutions aqueuses contiennent souvent plusieurs espèces chimiques qui interagissent entre elles et avec l'eau, et participent simultanément à plusieurs équilibres. Ainsi, lorsque de l'eau est saturée avec du sulfate de baryum très peu soluble, trois équilibres coexistent :

$$BaSO_4(s) \rightleftharpoons Ba^{2+} + SO_4^{2-} \qquad (11\text{-}1)$$

$$SO_4^{2-} + H_3O^+ \rightleftharpoons HSO_4^- + H_2O \qquad (11\text{-}2)$$

$$2\ H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^- \qquad (11\text{-}3)$$

Si l'on ajoute des ions hydronium à ce système, le deuxième équilibre est déplacé vers la droite par l'effet d'ion commun. La diminution de concentration en sulfate qui en résulte influence le premier équilibre qui est aussi déplacé vers la droite, ce qui augmente la solubilité du sulfate de baryum.

La solubilité du sulfate de baryum est également augmentée lorsqu'on ajoute des ions acétate à la suspension aqueuse de sulfate de baryum parce que ces ions ont tendance à former un complexe soluble avec les ions baryum selon la réaction

$$Ba^{2+} + OAc^- \rightleftharpoons BaOAc^+ \qquad (11\text{-}4)$$

De nouveau, cet équilibre et l'équilibre de dissolution de l'équation 11-1 sont déplacés vers la droite par l'effet d'ion commun ; il en résulte une augmentation de la solubilité du sulfate de baryum.

Si l'on désire calculer la solubilité du sulfate de baryum dans un système qui contient des ions hydronium et acétate, il faut tenir compte non seulement de l'équilibre de

dissolution, mais aussi des trois autres équilibres. Toutefois, il apparaît clairement qu'un calcul de solubilité impliquant plusieurs expressions de constantes d'équilibre est beaucoup plus difficile et plus complexe que la méthode relativement simple qui a été illustrée dans les exemples 9-4, 9-5 et 9-6. Pour résoudre des problèmes complexes de ce type, il est essentiel d'utiliser une méthode systématique. On utilise cette méthode pour illustrer l'effet du pH et de la formation de complexes sur la solubilité de divers précipités analytiques. Dans les chapitres suivants, on emploie les principes de la même méthode systématique pour résoudre des problèmes impliquant des équilibres multiples de plusieurs types.*

11A MÉTHODE SYSTÉMATIQUE POUR RÉSOUDRE DES PROBLÈMES IMPLIQUANT DES ÉQUILIBRES MULTIPLES

Pour résoudre un problème impliquant des équilibres multiples, il faut écrire autant d'équations indépendantes qu'il y a d'espèces chimiques dans le système étudié. Par exemple, si l'on veut calculer la solubilité du sulfate de baryum dans une solution acide, il faut calculer les concentrations des cinq espèces présentes dans la solution : Ba^{2+}, SO_4^{2-}, HSO_4^-, H_3O^+ et OH^-. Pour calculer rigoureusement la solubilité du sulfate de baryum dans cette solution, il est donc nécessaire d'établir cinq équations algébriques indépendantes que l'on peut résoudre simultanément pour obtenir les cinq concentrations.

On utilise trois types d'équations algébriques pour résoudre les problèmes impliquant des équilibres multiples : (1) des expressions de constantes d'équilibre, (2) des équations de *bilan de matière* et (3) l'équation du *bilan des charges*. Dans le paragraphe 9B, on a montré comment écrire les expressions des constantes d'équilibre ; on va voir maintenant les deux autres types d'équations.

11A-1 Les équations de bilan de matière

Les **équations de bilan de matière** relient les concentrations *à l'équilibre* des différentes espèces en solution entre elles et aux concentrations *analytiques* des différents solutés. Par exemple, on veut préparer une solution aqueuse d'un sel NaA dans lequel A^- est la base conjuguée de l'acide HA. Pour chaque mole de NaA qui se dissout, la solution à l'équilibre doit contenir une mole de A sous toutes ses formes. Une partie des A^- provenant de la dissociation du sel prend des protons de l'eau pour former HA, et le reliquat reste en solution sous forme A^-. Toutefois, indépendamment de toute réaction chimique dans la solution, on doit avoir le même nombre de moles de A (et donc la même masse de A) avant de dissoudre le soluté et après avoir atteint l'équilibre de dissolution. Puisque tous les solutés sont contenus dans le même volume de solution, la concentration de A avant la dissolution est égale à la concentration totale de toutes les formes de A dans la solution à l'équilibre. En substance, les équations de bilan de matière résultent directement de la conservation de la masse, des moles et dans ce cas-ci, de la concentration. Pour écrire la(les) expression(s) du bilan de matière, on doit connaître les propriétés et les quantités de tous les solutés, la manière de préparer la solution et les équilibres dans la solution.

Comme premier exemple de bilan de matière, on voit en détail ce qui se passe lorsqu'on dissout dans l'eau un acide faible de concentration analytique c_{HA}, de manière à écrire la(les) expression(s) du bilan de matière de ce système. La première expression du type bilan de matière repose sur la connaissance précise de c_{HA} à partir de la description de la solution.

Bien qu'elle soit couramment utilisée, l'expression « équation de bilan de matière » est relativement ambiguë car, en fait, elle est basée sur un bilan de *concentrations* plutôt que sur un bilan de *masses*. Cependant, puisque toutes les espèces sont dans le même volume de solution, remplacer les concentrations par les masses ne pose pas de problème.

* N.d.tr. : Pour être complet, il faut aussi tenir compte de l'équilibre $OAc^- + H_3O^+ \rightleftharpoons HOAc + H_2O$.

Comme on le montre à la page 213, il y a deux équilibres dans cette solution :

$$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$$
$$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

La seule source des deux espèces contenant A, HA et A^-, est le soluté initial HA dont la concentration *analytique* est c_{HA}. Puisque tous les A^- et les HA en solution proviennent de la quantité mesurée de soluté HA, on peut écrire la première équations de bilan de matière :

$$c_{HA} = [HA] + [A^-]$$

Les équations de bilan de matière peuvent s'écrire directement comme dans le cas d'un acide faible décrit ici. Dans le cas de solutions complexes contenant plusieurs solutés participant à de nombreux équilibres, cela peut être assez difficile.

Le deuxième type d'expression du bilan de matière repose sur la connaissance détaillée de l'équilibre en solution. Les ions hydronium en solution ont deux origines : la dissociation de HA et la dissociation de l'eau. La concentration globale en H_3O^+ est donc la somme des deux concentrations provenant de ces sources, donc

$$[H_3O^+] = [H_3O^+]_{HA} + [H_3O^+]_{H_2O}$$

Toutefois, d'après l'équilibre ci-dessus, la concentration en hydronium résultant de la dissociation de l'acide $[H_3O^+]_{HA}$ est égale à $[A^-]$, et la concentration en hydronium provenant de l'eau $[H_3O^+]_{H_2O}$ est égale à $[OH^-]$. Dès lors, on a

$$[H_3O^+] = [A^-] + [OH^-]$$

On appelle souvent ce type d'expression du bilan de matière **l'équation du bilan de protons** parce qu'il tient compte de toutes les sources de protons. Comme on le verra, cette dernière équation est très intéressante et utile parce qu'elle illustre la conservation d'une autre grandeur, la charge.

Dans les exemples 11-1 et 11-2, on étudie les expressions du bilan de matière de deux sels quasi insolubles en présence d'autres solutés qui modifient la solubilité des sels.

EXEMPLE 11-1

Écrivez les équations de bilan de matière pour une solution de HCl 0,0100 M en équilibre avec un excès de $BaSO_4$ solide.

Solution

Comme le montrent les équations 11-1, 11-2 et 11-3, il y a trois équilibres dans cette solution :

$$BaSO_4(s) \rightleftharpoons Ba^{2+} + SO_4^{2-}$$
$$SO_4^{2-} + H_3O^+ \rightleftharpoons HSO_4^- + H_2O$$
$$2\,H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

Puisque la seule source des deux espèces de sulfate est le $BaSO_4$ dissous, la concentration en ions baryum doit être égale à la concentration totale des espèces contenant du sulfate, et l'on peut écrire la première équation de bilan de matière.

$$[Ba^{2+}] = [SO_4^{2-}] + [HSO_4^-]$$

D'après la deuxième réaction ci-dessus, les ions hydronium en solution peuvent se trouver sous forme d'ions H_3O^+ libres ou combinés avec SO_4^{2-} pour former HSO_4^-. On peut exprimer ceci par

$$[H_3O^+]_{tot} = [H_3O^+] + [HSO_4^-]$$

Pour un sel peu soluble qui a une stœchiométrie de 1 : 1, la concentration d'équilibre du cation est égale à la concentration d'équilibre de l'anion. Cette égalité est l'expression du bilan de matière. Pour les anions qui peuvent être protonés, la concentration d'équilibre du cation est égale à la somme des concentrations des différentes formes de l'anion.

où $[H_3O^+]_{tot}$ est la concentration en hydronium de toutes origines et $[H_3O^+]$ la concentration en hydronium libre à l'équilibre. Il y a deux sources de protons qui contribuent à $[H_3O^+]_{tot}$: le HCl aqueux et la dissociation de l'eau. Dans cet exemple, on note par $[H_3O^+]_{HCl}$ la concentration en hydronium provenant de la dissociation totale de HCl et par $[H_3O^+]_{H_2O}$ la concentration provenant de l'autoprotolyse de l'eau. La concentration totale en hydronium vaut donc

$$[H_3O^+]_{tot} = [H_3O^+]_{HCl} + [H_3O^+]_{H_2O}$$

Par conséquent,

$$[H_3O^+]_{tot} = [H_3O^+] + [HSO_4^-] = [H_3O^+]_{HCl} + [H_3O^+]_{H_2O}$$

Mais $[H_3O^+]_{HCl} = c_{HCl}$, et puisque la seule source d'hydroxyde est la dissociation de l'eau, on peut écrire que $[H_3O^+]_{H_2O} = [OH^-]$. En remplaçant ces deux valeurs dans l'équation ci-dessus,

$$[H_3O^+]_{tot} = [H_3O^+] + [HSO_4^-] = c_{HCl} + [OH^-]$$

et l'équation de bilan de matière est donc

$$[H_3O^+] + [HSO_4^-] = 0{,}0100 + [OH^-]$$

EXEMPLE 11-2

Écrivez les expressions de bilan de matière pour le système formé par une solution de NH_3 0,010 M qui est saturée en AgBr très peu soluble.

Solution

Dans ce cas, les équilibres impliqués dans la solution sont

$$AgBr(s) \rightleftharpoons Ag^+ + Br^-$$
$$Ag^+ + NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)^+$$
$$Ag(NH_3)^+ + NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+$$
$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$
$$2\ H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

Dans cette solution, AgBr est la seule source de Br^-, Ag^+, $Ag(NH_3)^+$ et $Ag(NH_3)_2^+$. Lorsque AgBr se dissout, les ions argent et bromure se forment dans un rapport 1 : 1. Puisque Ag^+ réagit avec l'ammoniac pour former $Ag(NH_3)^+$ et $Ag(NH_3)_2^+$, le bromure n'apparaît que sous la forme Br^-, aussi la première équation de bilan de matière est

$$[Ag^+] + [Ag(NH_3)^+] + [Ag(NH_3)_2^+] = [Br^-]$$

où les termes entre crochets sont les concentrations molaires des espèces. On sait aussi que la seule source d'espèces contenant de l'ammoniac est la solution de NH_3 0,010 M. Dès lors,

$$c_{NH_3} = [NH_3] + [NH_4^+] + [Ag(NH_3)^+] + 2[Ag(NH_3)_2^+] = 0{,}010\ M$$

Pour des sels peu solubles qui ont une stœchiométrie autre que 1 : 1, l'expression du bilan de matière s'obtient en multipliant la concentration de l'un des ions par le rapport stœchiométrique. Ainsi, dans une solution saturée en PbI_2, la concentration en ions iodure est double de celle de Pb^{2+}. Donc,

$$[I^-] = 2[Pb^{2+}]$$

Ce résultat semble aller à l'encontre de l'intuition parce qu'il se forme deux ions iodure en solution pour chaque ion plomb(II). Notez que c'est précisément pour cette raison qu'il faut multiplier $[Pb^{2+}]$ par 2 pour établir l'équation.

Dans cette équation, le coefficient 2 résulte des 2 molécules d'ammoniac dans $Ag(NH_3)_2^+$. Le couplage des deux derniers équilibres montre qu'il se forme un ion hydroxyde par NH_4^+ et par ion hydronium. Dès lors,

$$[OH^-] = [NH_4^+] + [H_3O^+]$$

11A-2 L'équation du bilan des charges

Les solutions d'électrolyte sont électriquement neutres bien qu'elles puissent contenir plusieurs moles par litre d'ions chargés. Ces solutions sont neutres parce que la *concentration molaire des charges positives* dans une solution d'électrolyte est toujours égale à la *concentration molaire des charges négatives*. Ainsi, pour toute solution contenant des électrolytes, on peut écrire

nombre de mol/L de charges positives = nombre de mol/L de charges négatives

Cette égalité constitue la condition d'électroneutralité et est appelée **l'équation du bilan des charges**. Lorsqu'on l'applique aux calculs d'équilibre, il faut exprimer cette égalité en termes des concentrations molaires des espèces qui portent une charge dans la solution.

Quelle est la contribution d'une mole de Na^+ à la charge d'une solution ? Qu'en est-il pour 1 mol de Mg^{2+} ou pour 1 mol de PO_4^{3-} ? La concentration des charges due à un ion en solution est égale à la concentration molaire de cet ion multipliée par sa charge. Dès lors, la concentration molaire des charges positives dans une solution due à la présence des ions sodium est égale à la concentration molaire en ions sodium :

$$\frac{\text{moles de charges positives}}{\text{L}} = \frac{1 \text{ mole de charges positives}}{\cancel{\text{mol Na}^+}} \times \frac{\cancel{\text{mol Na}^+}}{\text{L}}$$
$$= 1 \times [Na^+]$$

Souvenez-vous toujours qu'une équation du bilan des charges est basée sur l'égalité des *concentrations molaires des charges* et que pour obtenir la concentration des charges d'un ion, il faut multiplier la concentration molaire de cet ion par sa charge.

La concentration des charges positives due aux ions magnésium vaut

$$\frac{\text{moles de charges positives}}{\text{L}} = \frac{2 \text{ moles de charges positives}}{\cancel{\text{mol Mg}^{2+}}} \times \frac{\cancel{\text{mol Mg}^{2+}}}{\text{L}}$$
$$= 2 \times [Mg^{2+}]$$

puisque chaque mole d'ions magnésium fournit 2 mol de charges positives à la solution. De la même manière, on peut écrire pour l'ion phosphate

$$\frac{\text{moles de charges négatives}}{\text{L}} = \frac{3 \text{ moles de charges négatives}}{\cancel{\text{mol PO}_4^{3-}}} \times \frac{\cancel{\text{mol PO}_4^{3-}}}{\text{L}}$$
$$= 3 \times [PO_4^{3-}]$$

Dans certains cas, on ne peut pas établir d'équation utile du bilan des charges par manque de données ou parce que l'équation du bilan des charges est identique à l'une des équations du bilan de matière.

À présent, voyons comment établir l'équation du bilan des charges pour une solution de chlorure de sodium 0,100 M. Dans cette solution, les charges positives sont fournies par Na^+ et H_3O^+ (de la dissociation de l'eau). Les charges négatives proviennent de Cl^- et OH^-. Les concentrations des charges positives et négatives valent

$$\text{mol/L de charges positives} = [Na^+] + [H_3O^+] = 0{,}100 + 1 \cdot 10^{-7}$$
$$\text{mol/L de charges négatives} = [Cl^-] + [OH^-] = 0{,}100 + 1 \cdot 10^{-7}$$

Les concentrations d'équilibre $[OH^-]$ et $[H_3O^+]$ sont proches de $1 \cdot 10^{-7}$ M dans ces exemples, mais ces concentrations peuvent changer si d'autres équilibres entrent en jeu.

On obtient l'équation du bilan des charges en égalant les concentrations des charges positives et négatives :

$$[Na^+] + [H_3O^+] = [Cl^-] + [OH^-] = 0{,}100 + [OH^-]$$

Si l'on considère à présent une solution dont la concentration analytique en chlorure de magnésium est de 0,100 M, les molarités des charges positives et négatives sont données par

$$\text{mol/L de charges positives} = 2[Mg^{2+}] + [H_3O^+] = 2 \times 0{,}100 + [H_3O^+]$$

$$\text{mol/L de charges négatives} = [Cl^-] + [OH^-] = 2 \times 0{,}100 + [OH^-]$$

Dans la première équation, la concentration molaire de l'ion magnésium est multipliée par deux ($2 \times 0{,}100$) parce que 1 mol de cet ion fournit 2 mol de charges positives à la solution. Dans la seconde équation, la concentration molaire de l'ion chlorure vaut deux fois celle du chlorure de magnésium, soit $2 \times 0{,}100$. Pour obtenir l'équation du bilan des charges, on égale la concentration des charges positives et la concentration des charges négatives pour obtenir

$$2[Mg^{2+}] + [H_3O^+] = [Cl^-] + [OH^-] = 0{,}200 + [OH^-]$$

Pour une solution neutre, $[H_3O^+]$ et $[OH^-]$ sont très petits et égaux ($\approx 1 \cdot 10^{-7}$ M) et égaux se sorte que l'on peut généralement simplifier l'équation du bilan des charges à

$$2[Mg^{2+}] \approx [Cl^-] \approx 0{,}200 \text{ M}$$

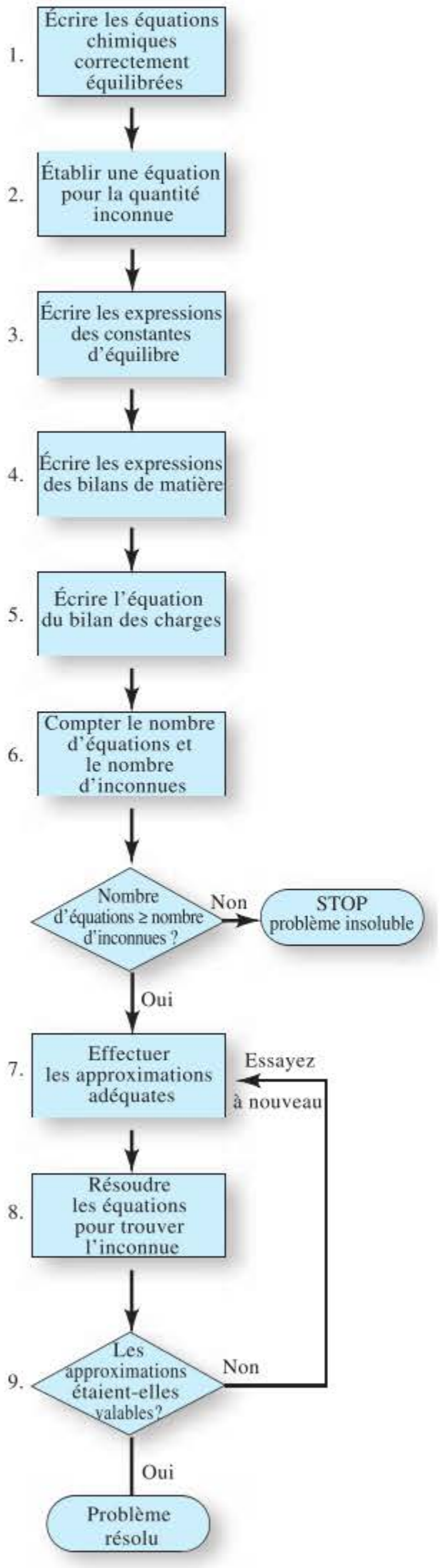


Figure 11-1 Méthode systématique pour résoudre les problèmes à équilibres multiples.

EXEMPLE 11-3

Écrivez l'équation du bilan des charges pour le système de l'exemple 11-2.

Solution

$$[Ag^+] + [Ag(NH_3)^+] + [Ag(NH_3)_2^+] + [H_3O^+] + [NH_4^+] = [Br^-] + [OH^-]$$

EXEMPLE 11-4

Écrivez l'équation du bilan des charges pour une solution aqueuse qui contient NaCl, $Ba(ClO_4)_2$ et $Al_2(SO_4)_3$.

Solution

$$[Na^+] + 2[Ba^{2+}] + 3[Al^{3+}] + [H_3O^+] = [ClO_4^-] + [NO_3^-] + 2[SO_4^{2-}] + [HSO_4^-] + [OH^-]$$

11A-3 Étapes de résolution des problèmes impliquant plusieurs équilibres

Étape 1. Écrire un ensemble d'équations chimiques pour tous les équilibres impliqués.

Étape 2. Définir la quantité à calculer en termes des concentrations d'équilibre.

Étape 3. Écrire les expressions des constantes d'équilibre pour tous les équilibres de l'étape 1 et rechercher leurs valeurs numériques dans les tables de constantes d'équilibre.

Étape 4. Écrire les expressions des bilans de matière pour le système.

Étape 5. Si possible, écrire l'expression du bilan des charges pour le système.

Étape 6. Compter le nombre de concentrations inconnues dans les équations établies dans les étapes 3, 4 et 5, et comparer ce nombre au nombre d'équations indépendantes. L'étape 6 est cruciale parce qu'elle indique s'il est possible de trouver une solution exacte au problème. Si le nombre d'inconnues est égal au nombre d'équations, le problème est seulement de nature *algébrique*. En d'autres termes, on arrive à obtenir les résultats corrects au prix d'assez de persévérance. Par contre, s'il n'y a pas assez d'équations même après avoir fait des approximations, le problème doit être abandonné. S'il y a assez d'équations, passer à l'étape 7a ou 7b.

Ne perdez pas de temps à entamer les calculs algébriques d'un problème d'équilibre avant d'être absolument certain d'avoir assez d'équations indépendantes pour pouvoir le résoudre.

Étape 7a. Effectuer des approximations susceptibles de réduire le nombre de concentrations d'équilibre inconnues et donc le nombre d'équations nécessaires pour obtenir un résultat, comme défini dans l'étape 2. Passer aux étapes 8 et 9.

Étape 7b. Résoudre exactement les équations simultanées pour les concentrations recherchées dans l'étape 2 à l'aide d'un programme d'ordinateur.

Étape 8. Résoudre manuellement les équations algébriques simplifiées de manière à obtenir des concentrations provisoires des espèces en solution.

Étape 9. Vérifier la validité des approximations.

Ces étapes sont illustrées sur la **figure 11-1**.

11A-4 Utilisation des approximations pour résoudre les calculs d'équilibre

Lorsque l'étape 6 de la méthode systématique est franchie, se présente le problème *mathématique* de la résolution de plusieurs équations simultanées non linéaires. Cette tâche nécessite de disposer d'un programme informatique approprié ou de faire des approximations qui réduisent le nombre d'inconnues et d'équations. Dans ce paragraphe, on étudie les principes que l'on peut appliquer pour simplifier les équations décrivant les relations d'équilibre à l'aide d'approximations appropriées.

N'oubliez pas que *seules* les équations de bilan de matière et du bilan des charges peuvent être simplifiées parce que c'est seulement dans ces équations que les termes de concentrations apparaissent dans des sommes ou des différences plutôt que dans des produits ou des quotients. Il est toujours possible d'admettre qu'un (ou plusieurs) des termes d'une somme ou d'une différence est tellement plus petit que les autres qu'on peut le négliger sans introduire d'erreur significative. Par contre, si l'on remplaçait par zéro un terme de concentration dans une expression de constante d'équilibre, cette expression n'aurait plus aucun sens.

On ne peut faire des approximations que dans les équations de bilan de matière et du bilan des charges, jamais dans les expressions des constantes d'équilibre.

L'hypothèse qu'un terme d'une équation de bilan de matière et du bilan des charges soit suffisamment petit pour être négligé repose généralement sur la connaissance de la chimie du système. Par exemple, dans une solution contenant une concentration raisonnable en acide, la concentration en hydroxyde est généralement négligeable par rapport aux autres espèces en solution. C'est pourquoi on néglige habituellement ce terme dans les expressions de bilan de matière et des charges sans introduire d'erreur significative dans le calcul.

Ne craignez pas que des approximations non valables dans l'étape 7a conduisent à des erreurs importantes dans les résultats calculés. Des scientifiques expérimentés sont souvent aussi perplexes que des débutants lorsqu'ils font des approximations pour simplifier des calculs d'équilibre. Néanmoins, ils n'hésitent pas à faire ces approximations, car ils savent que les conséquences d'une approximation non valable deviendront évidentes en fin de calcul (voir exemple 11-6). Les approximations douteuses doivent être testées dès que possible pendant la résolution d'un problème. Si l'hypothèse conduit

Ne craignez jamais de faire une approximation en essayant de résoudre un problème d'équilibre. Si elle n'est pas valable, vous le détecterez dès que vous aurez une réponse approchée.

à une erreur inadmissible (qui est généralement facile à détecter), on recommence le calcul sans l'approximation erronée pour obtenir une réponse provisoire. Il est habituellement plus efficace de tester une hypothèse douteuse au début d'un problème que de faire un calcul plus long et laborieux sans hypothèse.

11A-5 Utilisation de programmes informatiques pour résoudre les problèmes d'équilibres multiples

Jusqu'ici, on a vu que si l'on connaît tous les équilibres chimiques impliqués dans un système, on peut écrire un système d'équations qui permet de calculer les concentrations de toutes les espèces présentes dans le système. Bien que la méthode systématique donne le moyen de résoudre des problèmes d'équilibre d'une grande complexité, elle peut être longue et laborieuse, surtout quand il faut résoudre un système dans différentes conditions expérimentales. Par exemple, pour trouver la solubilité du chlorure d'argent en fonction de la concentration de chlorure ajouté, il faut résoudre le système de cinq équations à cinq inconnues successivement pour chaque concentration en chlorure (voir exemple 11-9).

Pour résoudre rigoureusement des équations multiples non linéaires simultanées, il existe plusieurs programmes informatiques, comme Mathcad, Mathematica et Excel.

Pour résoudre les équations, il existe plusieurs logiciels d'applications générales, comme Mathcad, Mathematica, MATLAB, TK Solver et Excel, entre autres. Dès qu'on a établi un système d'équations, on peut les résoudre successivement pour plusieurs ensembles de conditions différentes. De plus, on peut contrôler l'exactitude des solutions des équations en fixant dans les programmes des tolérances appropriées. Dans ces applications, la résolution d'équations couplée avec les capacités graphiques permet de résoudre des systèmes complexes d'équations et de présenter les résultats sous forme graphique. De cette manière, il est possible d'explorer rapidement et efficacement divers types de systèmes et de développer son intuition en se basant sur les résultats.

Attention toutefois, les programmes de résolution d'équations nécessitent souvent des estimations des solutions pour résoudre les systèmes d'équations. Pour obtenir ces estimations, il faut penser un peu à la chimie avant de commencer à résoudre les équations, et contrôler les solutions que l'on trouve pour être certain qu'elles soient sensées au point de vue chimique.

Évidemment, *les ordinateurs ne connaissent pas la chimie*. Ils trouveront toujours des solutions aux équations que l'on écrit en se basant sur les valeurs initiales qu'on leur donne. Si l'on commet des erreurs dans les équations, les applications du logiciel peuvent parfois amener à des erreurs basées sur certaines contraintes mathématiques, mais ne décèleront pas d'erreur chimique. Si un programme ne trouve pas de solution à un ensemble d'équations, c'est souvent à cause d'une estimation initiale erronée. Soyez toujours sceptiques vis-à-vis des résultats de l'ordinateur et conscients des limites du logiciel. Utilisées avec prudence, les applications des ordinateurs peuvent constituer une aide merveilleuse dans l'étude des équilibres chimiques. Comme exemples de l'utilisation d'Excel dans la résolution de systèmes d'équations semblables à ceux de ce chapitre, voir le chapitre 6 de *Applications of Microsoft ® Excel in Analytical Chemistry*, 2e éd..

11B CALCUL DE LA SOLUBILITÉ PAR LA MÉTHODE SYSTÉMATIQUE

Dans les paragraphes suivants, on illustre la méthode systématique par des exemples de solubilité de précipités dans diverses conditions. Dans des chapitres ultérieurs, on applique cette méthode à d'autres types d'équilibres.

11B-1 La solubilité des hydroxydes métalliques

Dans les exemples 11-5 et 11-6, on calcule la solubilité de deux hydroxydes métalliques. Ces exemples montrent comment faire des approximations et vérifier leur validité.

EXEMPLE 11-5

Calculez la solubilité molaire de $Mg(OH)_2$ dans l'eau.

Solution

Étape 1. **Écrire les équations des équilibres impliqués** Il faut considérer deux équilibres :

$$Mg(OH)_2(s) \rightleftharpoons Mg^{2+} + 2OH^-$$
$$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

Étape 2. **Définir l'inconnue** Puisqu'il se forme 1 mol de Mg^{2+} par mole de $Mg(OH)_2$ dissoute,

$$\text{solubilité de } Mg(OH)_2 = [Mg^{2+}]$$

Étape 3. **Écrire toutes les expressions des constantes d'équilibre**

$$K_s = [Mg^{2+}][OH^-]^2 = 7{,}1 \cdot 10^{-12} \quad (11\text{-}5)$$
$$K_e = [H_3O^+][OH^-] = 1{,}00 \cdot 10^{-14} \quad (11\text{-}6)$$

Étape 4. **Écrire les expressions du bilan de matière** Comme le montrent les deux équations d'équilibre, il y a deux sources d'ions hydroxyde : $Mg(OH)_2$ et H_2O. La concentration en ions hydroxyde résultant de la dissolution de $Mg(OH)_2$ vaut deux fois la concentration en ions magnésium, et la concentration en ions hydroxyde résultant de la dissociation de l'eau est égale à la concentration en ions hydronium. Dès lors,

$$[OH^-] = 2[Mg^{2+}] + [H_3O^+] \quad (11\text{-}7)$$

On obtient l'équation 11-7 par le raisonnement suivant : si $[OH^-]_{H_2O}$ et $[OH^-]_{Mg(OH)_2}$ sont les concentrations de OH^- produites respectivement à partir de H_2O et $Mg(OH)_2$, alors

$$[OH^-]_{H_2O} = [H_3O^+]$$
$$[OH^-]_{Mg(OH)_2} = 2[Mg^{2+}]$$
$$[OH^-]_{total} = [OH^-]_{H_2O} + [OH^-]_{Mg(OH)_2}$$
$$= [H_3O^+] + 2[Mg^{2+}]$$

Étape 5. **Écrire l'expression du bilan des charges**

$$[OH^-] = 2[Mg^{2+}] + [H_3O^+]$$

Notez que cette équation est identique à l'équation 11-7. Il arrive souvent qu'une des équations de bilan de matière soit identique à l'équation du bilan des charges.

Étape 6. **Compter le nombre d'équations indépendantes et d'inconnues** On a établi trois équations algébriques indépendantes (équations 11-5, 11-6 et 11-7) et il y a trois inconnues ($[Mg^{2+}]$, $[OH^-]$ et $[H_3O^+]$). Le problème peut donc être résolu de manière rigoureuse.

Étape 7a. **Faire des approximations** On ne peut faire d'approximation que dans l'équation 11-7. Puisque le produit de solubilité de $Mg(OH)_2$ est relativement grand, la solution sera légèrement basique. Dès lors, il est raisonnable d'admettre que $[H_3O^+] << [OH^-]$. L'équation 11-7 peut donc se simplifier en

$$2[Mg^{2+}] \approx [OH^-] \quad (11\text{-}8)$$

Étape 8. **Résoudre les équations** En combinant les équations 11-8 et 11-5, on obtient

$$[Mg^{2+}](2[Mg^{2+}])^2 = 7{,}1 \cdot 10^{-12}$$

$$[Mg^{2+}]^3 = \frac{7{,}1 \cdot 10^{-12}}{4} = 1{,}78 \cdot 10^{-12}$$

$$[Mg^{2+}] = \text{solubilité} = (1{,}78 \cdot 10^{-12})^{1/3} = 1{,}21 \cdot 10^{-4}\ \text{M}$$

Étape 9. **Contrôler les approximations** En remplaçant dans l'équation 11-8, on obtient

$$[OH^-] = 2 \times 1{,}21 \cdot 10^{-4} = 2{,}42 \cdot 10^{-4}\ \text{M}$$

et d'après l'équation 11-6,

$$[H_3O^+] = \frac{1{,}00 \cdot 10^{-14}}{2{,}42 \cdot 10^{-4}} = 4{,}1 \cdot 10^{-11}\ \text{M}$$

Donc, l'approximation que $[H_3O^+] << [OH^-]$ est certainement valable.

EXEMPLE 11-6

Calculez la solubilité de $Fe(OH)_3$ dans l'eau.

Solution

En suivant la méthode systématique utilisée dans l'exemple 11-5, on écrit

Étape 1. **Écrire les équations des équilibres impliqués**

$$Fe(OH)_3(s) \rightleftharpoons Fe^{3+} + 3OH^-$$

$$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

Étape 2. **Définir l'inconnue**

$$\text{solubilité de } Fe(OH)_3 = [Fe^{3+}]$$

Étape 3. **Écrire les expressions des constantes d'équilibre**

$$K_s = [Fe^{3+}][OH^-]^3 = 2 \cdot 10^{-39}$$

$$K_e = [H_3O^+][OH^-] = 1{,}00 \cdot 10^{-14}$$

Étapes 4 et 5. **Écrire les équations de bilan de matière et de bilan des charges** Comme dans l'exemple 11-5, l'équation de bilan de matière et l'équation de bilan des charges sont identiques, donc,

$$[OH^-] = 3[Fe^{3+}] + [H_3O^+]$$

Étape 6. **Compter le nombre d'équations indépendantes et d'inconnues** On voit qu'il y a assez d'équations pour calculer les trois inconnues.

Étape 7a. Faire des approximations Comme dans l'exemple 11-5, on admet que $[H_3O^+]$ est très petit, de sorte que $[H_3O^+] << 3[Fe^{3+}]$, et

$$3[Fe^{3+}] \approx [OH^-]$$

Étape 8. Résoudre les équations En remplaçant $[OH^-]$ par $3[Fe^{3+}]$ dans l'expression du produit de solubilité, on obtient

$$[Fe^{3+}](3[Fe^{3+}])^3 = 2 \cdot 10^{-39}$$

$$[Fe^{3+}] = \left(\frac{2 \cdot 10^{-39}}{27}\right)^{1/4} = 9 \cdot 10^{-11}$$

$$\text{solubilité} = [Fe^{3+}] = 9 \cdot 10^{-11}\ \text{M}$$

Étape 9. Contrôler les approximations À partir de l'approximation faite dans l'étape 7, on peut calculer une valeur provisoire pour $[OH^-]$:

$$[OH^-] \approx 3[Fe^{3+}] = 3 \times 9 \cdot 10^{-11} = 3 \cdot 10^{-10}\ \text{M}$$

On utilise cette valeur de $[OH^-]$ pour calculer une valeur *provisoire* de $[H_3O^+]$:

$$[H_3O^+] = \frac{1{,}00 \cdot 10^{-14}}{3 \cdot 10^{-10}} = 3 \cdot 10^{-5}\ \text{M}$$

Mais $3 \cdot 10^{-5}$ n'est pas négligeable par rapport à trois fois la valeur provisoire trouvée pour $[Fe^{3+}]$. Cette contradiction signifie que l'approximation n'est pas acceptable et que les valeurs provisoires de $[Fe^{3+}]$, $[OH^-]$ et $[H_3O^+]$ sont toutes erronées de manière significative. Par conséquent, on en revient à l'étape 7a, en admettant à présent que

$$3[Fe^{3+}] << [H_3O^+]$$

Dans ce cas, l'expression du bilan de matière devient

$$[H_3O^+] = [OH^-]$$

En combinant cette égalité avec l'expression de K_e, on obtient

$$[H_3O^+] = [OH^-] = 1{,}00 \cdot 10^{-7}\ \text{M}$$

Si l'on introduit cette valeur dans l'expression du produit de solubilité défini dans l'étape 3, on a

$$[Fe^{3+}] = \frac{2 \cdot 10^{-39}}{(1{,}00 \cdot 10^{-7})^3} = 2 \cdot 10^{-18}\ \text{M}$$

Puisque $[H_3O^+] = [OH^-]$, l'hypothèse est que $3[Fe^{3+}] << [H_3O^+]$, ou que $3 \times 2 \cdot 10^{-18}\ \text{M} << 10^{-7}\ \text{M}$. Cette approximation est donc valable, et on peut écrire

$$\text{solubilité} = 2 \cdot 10^{-18}\ \text{M}$$

Notez l'erreur très importante (environ 8 puissances de 10) introduite par l'hypothèse erronée.

11B-2 Effet du pH sur la solubilité

Tous les précipités contenant un anion qui est la base conjuguée d'un aide faible sont plus solubles à bas pH qu'à pH élevé.

La solubilité des précipités contenant un anion qui a des propriétés basiques, un cation qui a des propriétés acides, ou encore les deux à la fois, dépend du pH.

Calcul de la solubilité lorsque le pH est constant

Les précipitations analytiques s'effectuent souvent dans des solutions tamponnées où le pH est fixé à une valeur prédéterminée et connue. Le calcul de la solubilité dans ces conditions est illustré par l'exemple suivant.

EXEMPLE 11-7

Calculez la solubilité molaire de l'oxalate de calcium dans une solution qui a été tamponnée pour que son pH soit constant et égal à 4,00.

Solution

Étape 1. Écrire les équilibres impliqués

$$CaC_2O_4(s)\ Ca^{2+} + C_2O_4^{2-} \qquad (11\text{-}9)$$

Les ions oxalate réagissent avec l'eau pour former $HC_2O_4^-$ et $H_2C_2O_4$. Dès lors, il y a trois autres équilibres dans cette solution :

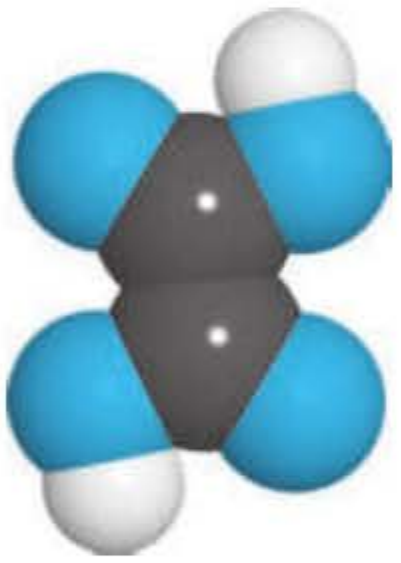
$$H_2C_2O_4 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HC_2O_4^- \qquad (11\text{-}10)$$

$$HC_2O_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + C_2O_4^{2-} \qquad (11\text{-}11)$$

$$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

Étape 2. Définir l'inconnue L'oxalate de calcium est un électrolyte fort, donc sa concentration analytique molaire est égale à la concentration d'équilibre en ions calcium, donc

$$\text{solubilité} = [Ca^{2+}] \qquad (11\text{-}12)$$



Structure moléculaire de l'acide oxalique. L'acide oxalique se rencontre dans la nature dans de nombreuses plantes sous forme de sel de potassium ou de sodium, et les moules produisent de l'acide oxalique sous forme de sel de calcium. Le sel de sodium est utilisé comme étalon primaire en titrimétrie rédox (voir chapitre 20). L'acide est largement utilisé dans l'industrie des colorants comme agent nettoyant dans de nombreuses applications, comme le nettoyage et la remise en état de surfaces en bois ; dans l'industrie céramique ; en métallurgie ; dans l'industrie du papier ; et en photographie. Il est toxique si on l'avale et peut causer une gastroentérite grave ou une atteinte rénale. Il peut se préparer en faisant passer du monoxyde de carbone dans de l'hydroxyde de sodium concentré.

Étape 3. Écrire toutes les expressions des constantes d'équilibre

$$[Ca^{2+}][C_2O_4^{2-}] = K_s = 1{,}7 \cdot 10^{-9} \qquad (11\text{-}13)$$

$$\frac{[H_3O^+][HC_2O_4^-]}{[H_2C_2O_4]} = K_1 = 5{,}60 \cdot 10^{-2} \qquad (11\text{-}14)$$

$$\frac{[H_3O^+][C_2O_4^{2-}]}{[HC_2O_4^-]} = K_2 = 5{,}42 \cdot 10^{-5} \qquad (11\text{-}15)$$

$$[H_3O^+][OH^-] = K_e = 1{,}0 \cdot 10^{-14}$$

Étape 4. Expressions des bilans de matière Puisque CaC_2O_4 est la seule source de Ca^{2+} et des trois espèces d'oxalates,

$$[Ca^{2+}] = [C_2O_4^{2-}] + [HC_2O_4^-] + [H_2C_2O_4] = \text{solubilité} \qquad (11\text{-}16)$$

Puisque l'énoncé du problème indique que le pH vaut 4,00, on peut également écrire que

$$[H_3O^+] = 1{,}00 \cdot 10^{-4}\ \text{M et } [OH^-] = K_e/[H_3O^+] = 1{,}00 \cdot 10^{-10}\ \text{M}$$

Étape 5. **Expression du bilan des charges** Il faut un **tampon** pour maintenir la valeur du pH à 4,00. Le tampon est probablement constitué d'un acide faible HA et de sa base conjuguée A^-. Toutefois, la nature de ces deux espèces et leurs concentrations n'ont pas été spécifiées, de sorte qu'on n'a pas assez d'informations pour écrire l'équation du bilan des charges.

Un **tampon** maintient le pH d'une solution à une valeur quasi constante (voir chapitre 9).

Étape 6. **Compter le nombre d'équations indépendantes et d'inconnues** Il y a quatre inconnues ($[Ca^{2+}]$, $[C_2O_4^{2-}]$, $[HC_2O_4^-]$ et $[H_2C_2O_4]$) et quatre relations algébriques indépendantes (équations 11-13, 11-14, 11-15 et 11-16). Par conséquent, on peut obtenir une solution exacte et le problème est seulement algébrique.

Étape 7a. **Faire des approximations** Dans ce cas, il est relativement facile de résoudre exactement le système d'équations, il est donc inutile de rechercher des approximations.

Étape 8. **Résoudre les équations** Une manière commode de résoudre le problème est de combiner les équations 11-14, 11-15 et 11-16 pour obtenir une relation entre $[Ca^{2+}]$, $[C_2O_4^{2-}]$ et $[H_3O^+]$. On reformule donc l'équation 11-15 pour obtenir

$$[HC_2O_4^-] = \frac{[H_3O^+][C_2O_4^{2-}]}{K_2}$$

En remplaçant $[H_3O^+]$ et K_2 par leurs valeurs numériques, on obtient

$$[HC_2O_4^-] = \frac{1{,}00 \cdot 10^{-4}[C_2O_4^{2-}]}{5{,}42 \cdot 10^{-5}} = 1{,}85\,[C_2O_4^{2-}]$$

En combinant cette relation avec l'équation 11-14, on obtient

$$[H_2C_2O_4] = \frac{[H_3O^+][C_2O_4^{2-}] \times 1{,}85}{K_1}$$

En remplaçant $[H_3O^+]$ et K_1 par leurs valeurs numériques, on a

$$[H_2C_2O_4] = \frac{1{,}85 \cdot 10^{-4}[C_2O_4^{2-}]}{5{,}60 \cdot 10^{-2}} = 3{,}30 \cdot 10^{-3}\,[C_2O_4^{2-}]$$

En combinant les expressions de $[HC_2O_4^-]$ et $[H_2C_2O_4]$ avec l'équation 11-16, on obtient

$$[Ca^{2+}] = [C_2O_4^{2-}] + 1{,}85[C_2O_4^{2-}] + 3{,}30 \cdot 10^{-3}[C_2O_4^{2-}]$$
$$= 2{,}85[C_2O_4^{2-}]$$

ou encore $[C_2O_4^{2-}] = [Ca^{2+}]/2{,}85$

En combinant ce résultat avec l'équation 11-13, on obtient finalement

$$\frac{[Ca^{2+}]\,[Ca^{2+}]}{2{,}85} = 1{,}7 \cdot 10^{-9}$$

$$[Ca^{2+}] = \text{solubilité} = \sqrt{2{,}85 \times 1{,}7 \cdot 10^{-9}} = 7{,}0 \cdot 10^{-5}\ \text{M}$$

Calcul de la solubilité lorsque le pH est variable

Le calcul de la solubilité d'un précipité tel que l'oxalate de calcium dans une solution dont le pH n'est ni fixé ni connu est considérablement plus compliqué que dans l'exemple que l'on vient de voir. Donc, pour déterminer la solubilité de CaC_2O_4 dans l'eau pure, il faut tenir compte des variations de H_3O^+ et OH^- qui accompagnent la dissolution. Dans cet exemple, il faut considérer quatre équilibres

$$CaC_2O_4(s) \rightleftharpoons Ca^{2+} + C_2O_4^{2-}$$
$$C_2O_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HC_2O_4^- + OH^-$$
$$HC_2O_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_2C_2O_4 + OH^-$$
$$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

Contrairement à l'exemple 11-7, la concentration en ions hydroxyde est inconnue et il faut donc établir une équation algébrique supplémentaire pour calculer la solubilité de l'oxalate de calcium.

Il n'est pas difficile d'écrire les six relations algébriques nécessaires pour calculer la solubilité de l'oxalate de calcium (voir encadré 11-1). Toutefois, la résolution manuelle de six équations est longue et laborieuse.

ENCADRÉ 11-1

Expressions algébriques nécessaires pour calculer la solubilité de CaC_2O_4 dans l'eau

Comme dans l'exemple 11-7, la solubilité est égale à la concentration du cation $[Ca^{2+}]$.

$$\text{solubilité} = [Ca^{2+}] = [C_2O_4^{2-}] + [HC_2O_4^-] + [H_2C_2O_4]$$

Cependant, dans ce cas, il faut tenir compte d'un équilibre supplémentaire : la dissociation de l'eau. Les expressions des constantes d'équilibre pour les quatre équilibres sont donc

$$K_s = [Ca^{2+}][C_2O_4^{2-}] = 1{,}7 \cdot 10^{-9} \qquad (11\text{-}17)$$

$$K_2 = \frac{[H_3O^+]\,[C_2O_4^{2-}]}{[HC_2O_4^-]} = 5{,}42 \cdot 10^{-5} \qquad (11\text{-}18)$$

$$K_1 = \frac{[H_3O^+]\,[HC_2O_4^-]}{[H_2C_2O_4]} = 5{,}60 \cdot 10^{-2} \qquad (11\text{-}19)$$

$$K_e = [H_3O^+][OH^-] = 1{,}0 \cdot 10^{-14} \qquad (11\text{-}20)$$

L'équation du bilan de matière est

$$[Ca^{2+}] = [C_2O_4^{2-}] + [HC_2O_4^-] + [H_2C_2O_4] \qquad (11\text{-}21)$$

L'équation du bilan des charges est

$$2[Ca^{2+}] + [H_3O^+] = 2[C_2O_4^{2-}] + [HC_2O_4^-] + [OH^-] \qquad (11\text{-}22)$$

On a donc six inconnues ($[Ca^{2+}]$, $[C_2O_4^{2-}]$, $[HC_2O_4^-]$, $[H_2C_2O_4]$, $[H_3O^+]$ et $[OH^-]$) et six équations (de 11-17 à 11-22). Dès lors, en principe, le problème peut être résolu exactement.

11B-3 Effet de solutés non dissociés sur la solubilité

Jusqu'à présent, on n'a considéré que des solutés qui se dissocient complètement lorsqu'ils sont dissous en milieu aqueux. Toutefois, il y a des substances inorganiques, comme le sulfate de calcium et les halogénures d'argent, qui se comportent comme des électrolytes faibles et ne se dissocient que partiellement dans l'eau. Par exemple, une solution saturée de chlorure d'argent contient des quantités significatives de molécules de chlorure d'argent non dissociées en plus des ions argent et chlorure. Dans ce cas, il faut deux équilibres pour décrire le système :

$$AgCl(s) \rightleftharpoons AgCl(aq) \qquad (11\text{-}23)$$

$$AgCl(aq) \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^- \qquad (11\text{-}24)$$

La constante d'équilibre de la réaction 11-23 est donnée par

$$K = [AgCl(aq)]$$

où le terme [AgCl(aq)] est la concentration en AgCl non dissocié *en solution*. Comme on l'a vu (page 208), aucun terme représentant un composé *solide pur* n'apparaît dans l'expression de la constante d'équilibre. Cette constante d'équilibre vaut

$$K = [AgCl(aq)] = 3{,}6 \cdot 10^{-7} \qquad (11\text{-}25)$$

D'après cette équation, il est évident qu'à une température donnée, la concentration du chlorure d'argent non dissocié est constante et *indépendante* des concentrations des ions chlorure et argent.

La constante d'équilibre K_d de la réaction de dissociation 11-24 vaut

$$\frac{[Ag^+][Cl^-]}{[AgCl(aq)]} = K_d = 5{,}0 \cdot 10^{-4} \qquad (11\text{-}26)$$

Le produit de ces deux constantes est égal au produit de solubilité :

$$[Ag^+][Cl^-] = K_d\,K = K_s$$

Comme le montre l'exemple 11-8, les deux réactions 11-23 et 11-24 contribuent à la solubilité du chlorure d'argent dans l'eau.

EXEMPLE 11-8

Calculez la solubilité de AgCl dans l'eau distillée.

Solution

$$\text{solubilité} = S = [\text{AgCl(aq)}] + [\text{Ag}^+]$$

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-]$$

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = K_s = 1{,}82 \cdot 10^{-10}$$

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt{1{,}82 \cdot 10^{-10}} = 1{,}35 \cdot 10^{-5}$$

En utilisant cette valeur et celle de K de l'équation 11-25, on obtient

$$S = 1{,}35 \cdot 10^{-5} + 3{,}6 \cdot 10^{-7} = 1{,}38 \cdot 10^{-5}\ \text{M}$$

Notez qu'en négligeant [AgCl(aq)] dans cet exemple, cela conduit à une erreur de 2%.

11B-4 Solubilité des précipités en présence d'agents complexants

La solubilité d'un précipité augmente toujours en présence d'un agent complexant qui réagit avec le cation du précipité.

La solubilité d'un précipité peut augmenter de manière spectaculaire en présence de réactifs qui forment des complexes avec l'anion ou le cation du précipité. Par exemple, les ions fluorure empêchent la précipitation quantitative de l'hydroxyde d'aluminium malgré la valeur extrêmement faible de son produit de solubilité ($2 \cdot 10^{-32}$). La raison de cette augmentation de solubilité est illustrée par les équations

$$\begin{array}{l} \text{Al(OH)}_3\text{(s)} \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^- \\ \quad\quad + \\ \quad\quad 6\text{F}^- \\ \quad\quad \Downarrow \\ \quad\quad \text{AlF}_6^{3-} \end{array}$$

Le complexe fluoré est suffisamment stable pour permettre aux ions fluorure de concurrencer les ions hydroxyde vis-à-vis des ions aluminium.

Beaucoup de précipités réagissent avec des excès d'agents précipitants pour former des complexes solubles. En analyse gravimétrique, cette tendance peut avoir l'effet indésirable de réduire la récupération d'analytes si l'on utilise un trop grand excès de réactif. Par exemple, on dose souvent l'argent en précipitant l'ion argent par addition d'un excès de solution de chlorure de potassium. L'effet d'un excès de réactif est complexe, comme le révèle l'ensemble d'équations suivant qui décrit le système :

$$\text{AgCl(s)} \rightleftharpoons \text{AgCl(aq)} \quad (11\text{-}27)$$

$$\text{AgCl(aq)} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \quad (11\text{-}28)$$

$$\text{AgCl(s)} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AgCl}_2^- \quad (11\text{-}29)$$

$$\text{AgCl}_2^- + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AgCl}_3^{2-} \quad (11\text{-}30)$$

Notez que l'équilibre 11-28 et donc l'équilibre 11-27 se déplacent vers la gauche lors d'une addition d'ions chlorure, alors que les équilibres 11-29 et 11-30 se déplacent

vers la droite dans les mêmes circonstances. La conséquence de ces effets opposés est que le graphique de la solubilité du chlorure d'argent en fonction de la concentration du chlorure ajouté présente un minimum. L'exemple 11-9 illustre comment décrire quantitativement ce comportement.

EXEMPLE 11-9

Établissez une équation qui décrit l'effet de la concentration analytique de KCl sur la solubilité de AgCl en solution aqueuse. Calculez la concentration de KCl pour laquelle la solubilité est minimale.

Solution

Étape 1. **Équilibres impliqués** Les équations 11-27 à 11-30 décrivent les équilibres impliqués.

Étape 2. **Définition de l'inconnue** La solubilité molaire S de AgCl est égale à la somme des concentrations des espèces contenant de l'argent :

$$\text{solubilité} = S = [\text{AgCl(aq)}] + [\text{Ag}^+] + [\text{AgCl}_2^-] + [\text{AgCl}_3^{2-}] \tag{11-31}$$

Étape 3. **Expressions des constantes d'équilibre** Les constantes d'équilibre disponibles dans la littérature comprennent

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = K_s = 1{,}82 \cdot 10^{-10} \tag{11-32}$$

$$\frac{[\text{Ag}^+]\,[\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl(aq)}]} = K_d = 3{,}9 \cdot 10^{-4} \tag{11-33}$$

$$\frac{[\text{AgCl}_2^-]}{[\text{AgCl(aq)}]\,[\text{Cl}^-]} = K_2 = 2{,}0 \cdot 10^{-5} \tag{11-34}$$

$$\frac{[\text{AgCl}_3^{2-}]}{[\text{AgCl}_2^-]\,[\text{Cl}^-]} = K_3 = 1 \tag{11-35}$$

Étape 4. **Équation du bilan de matière**

$$[\text{Cl}^-] = c_{\text{KCl}} + [\text{Ag}^+] - [\text{AgCl}_2^-] - 2[\text{AgCl}_3^{2-}] \tag{11-36}$$

Le second terme du côté droit de cette équation donne la concentration en ions chlorure produite par la dissolution du précipité, et les deux autres termes correspondent à la *diminution* de concentration en ions chlorure résultant de la formation des deux complexes à partir de AgCl.

Étape 5. **Équation du bilan des charges** Comme dans quelques exemples précédents, l'équation du bilan des charges est identique à l'équation du bilan de matière. On commence par l'équation fondamentale du bilan des charges :

$$[\text{K}^+] + [\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{AgCl}_2^-] + 2[\text{AgCl}_3^{2-}]$$

Si l'on remplace $[\text{K}^+]$ par c_{KCl} dans cette équation, on trouve que

$$c_{\text{KCl}} + [\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{AgCl}_2^-] + 2[\text{AgCl}_3^{2-}]$$

et

$$[\text{Cl}^-] = c_{\text{KCl}} + [\text{Ag}^+] - [\text{AgCl}_2^-] - 2[\text{AgCl}_3^{2-}]$$

Cette dernière expression est identique à l'expression du bilan de matière de l'étape 4.

Étape 6. **Nombre d'équations et d'inconnues** On compte cinq équations (de 11-32 à 11-36) et cinq inconnues ($[Ag^+]$, $[AgCl(aq)]$, $[AgCl_2^-]$, $[AgCl_3^{2-}]$ et $[Cl^-]$).

Étape 7a. **Approximations** On suppose que, sur un grand domaine de concentrations en ions chlorure, la solubilité de AgCl est tellement faible que l'équation 11-36 peut être largement simplifiée en

$$[Ag^+] - [AgCl_2^-] - 2[AgCl_3^{2-}] \ll c_{KCl}$$

Il n'est pas certain que cette hypothèse soit valable, mais cela vaut la peine de la tester parce qu'elle simplifie très fort le problème. Avec cette hypothèse, l'équation 11-36 se réduit à

$$[Cl^-] = c_{KCl} \tag{11-37}$$

Étape 8. **Résolution des équations** Pour plus de facilité, on multiple les équations 11-34 et 11-35 pour obtenir

$$\frac{[AgCl_3^{2-}]}{[Cl^-]^2} = K_2K_3 = 2{,}0 \cdot 10^{-5} \times 1 = 2{,}0 \cdot 10^{-5} \tag{11-38}$$

Pour calculer $[AgCl(aq)]$, on divise l'équation 11-32 par l'équation 11-33 et on obtient

$$[AgCl(aq)] = \frac{K_s}{K_d} = \frac{1{,}82 \cdot 10^{-10}}{3{,}9 \cdot 10^{-4}} = 4{,}7 \cdot 10^{-7} \tag{11-39}$$

Notez que la concentration de cette espèce est *constante et indépendante de la concentration en chlorure*.

En combinant les équations 11-39, 11-32, 11-33 et 11-38 avec l'équation 11-31, on peut exprimer la solubilité S en termes de la concentration en ions chlorure et de plusieurs constantes.

$$S = \frac{K_s}{K_d} + \frac{K_s}{[Cl^-]} + K_2[Cl^-] + K_2K_3[Cl^-]^2 \tag{11-40}$$

En combinant l'équation 11-40 avec l'équation 11-37, on obtient la relation désirée entre la solubilité et la concentration analytique de KCl :

$$S = \frac{K_s}{K_d} + \frac{K_s}{c_{KCl}} + K_2c_{KCl} + K_2K_3c_{KCl}^2 \tag{11-41}$$

Pour trouver le minimum de S, on annule la dérivée de S par rapport à c_{KCl} :

$$\frac{dS}{dc_{KCl}} = 0 = \frac{K_s}{c_{KCl}^2} + K_2 + 2\,K_2K_3c_{KCl}$$

$$2\,K_2K_3c_{KCl}^3 + c_{KCl}^2K_2 - K_s = 0$$

En remplaçant par les valeurs numériques, on obtient

$$(4{,}0 \cdot 10^{-5})\,c_{KCl}^3 + (2{,}0 \cdot 10^{-5})\,c_{KCl}^2 - 1{,}82 \cdot 10^{-10} = 0$$

En suivant la procédure utilisée dans l'encadré 9-4, on peut résoudre cette équation par approximations successives pour obtenir

$$c_{KCl} = 0{,}0030 = [Cl^-]$$

Étape 9. **Contrôle de l'approximation** Pour contrôler l'hypothèse faite ci-dessus, on calcule les concentrations des diverses espèces. En remplaçant dans les équations 11-32, 11-34 et 11-36, on obtient

$$[Ag^+] = (1{,}82 \cdot 10^{-10})/0{,}0030 = 6{,}1 \cdot 10^{-8}\ M$$

$$[AgCl_2^-] = 2{,}0 \cdot 10^{-5} \times 0{,}0030 = 6{,}0 \cdot 10^{-8}\ M$$

$$[AgCl_3^{2-}] = 2{,}0 \cdot 10^{-5} \times (0{,}0030)^2 = 1{,}8 \cdot 10^{-10}\ M$$

Par conséquent, l'hypothèse que c_{KCl} est beaucoup plus grand que les concentrations des ions contenant de l'argent est raisonnable. La solubilité minimale est obtenue en remplaçant ces concentrations et [AgCl(aq)] dans l'équation 11-31 :

$$S = 4{,}7 \cdot 10^{-7} + 6{,}1 \cdot 10^{-8} + 6{,}0 \cdot 10^{-8} + 1{,}8 \cdot 10^{-10}$$
$$= 5{,}9 \cdot 10^{-7}\ M$$

La courbe en trait plein de la **figure 11-2** illustre l'effet de la concentration en ions chlorure sur la solubilité du chlorure d'argent ; les données de la courbe ont été obtenues en introduisant diverses concentrations en chlorure dans l'équation 11-41. Notez qu'à haute concentration en ion commun, la solubilité devient plus grande que dans l'eau pure. Les droites en pointillés représentent les concentrations d'équilibre des diverses espèces contenant de l'argent en fonction de c_{KCl}. Notez qu'au minimum de solubilité, le chlorure de sodium non dissocié, AgCl(aq), est l'espèce majoritaire en solution et représente environ 80% de l'argent total à l'état dissous. Sa concentration ne varie pas, comme cela a été démontré.

Malheureusement, il n'existe que peu de données d'équilibre fiables relatives aux espèces non dissociées comme AgCl(aq) et aux espèces complexes comme $AgCl_2^-$. À cause de ce manque de données, des calculs de solubilité ne sont souvent basés, par

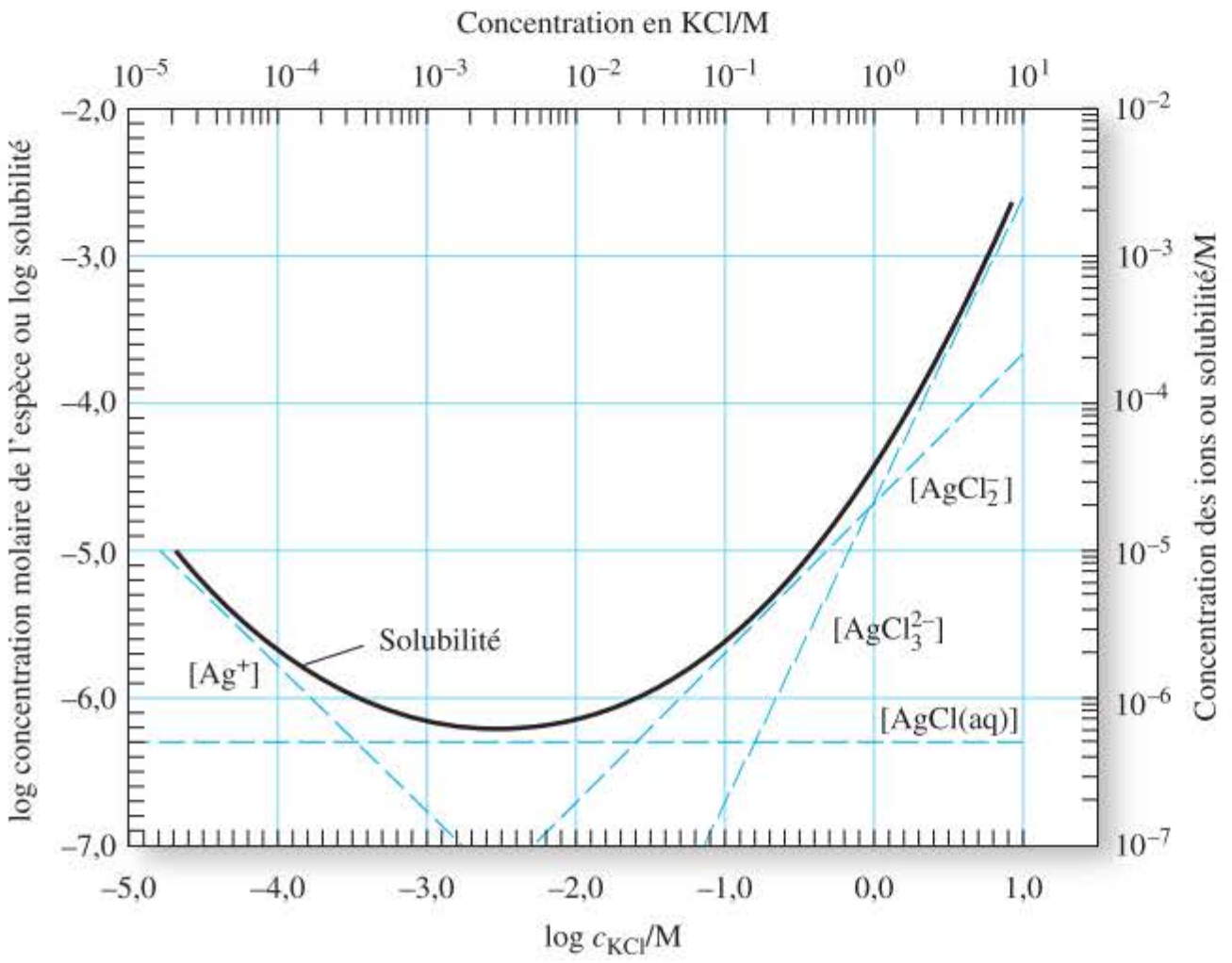


Figure 11-2 Effet de la concentration en ions chlorure sur la solubilité de AgCl. La courbe en trait plein représente la concentration totale en AgCl dissous. Les droites en pointillés montrent les concentrations des diverses espèces contenant de l'argent.

nécessité, que sur les équilibres basés sur les produits de solubilité. L'exemple 11-9 montre que, dans certains cas, négliger d'autres équilibres peut conduire à de sérieuses erreurs. De plus, dans les solutions contenant des concentrations élevées et donc de force ionique élevée, il peut être nécessaire d'appliquer les corrections d'activité comme on l'a expliqué dans le chapitre 10.

Résumé de la feuille de calcul Dans le premier exercice du chapitre 6 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*, 2e éd., on étudie l'utilisation de Solveur d'Excel pour calculer les concentrations de Mg^{2+}, OH^- et H_3O^+ dans le système de $Mg(OH)_2$ de l'exemple 11-5. Solveur trouve les concentrations à partir de l'expression du bilan de matière, du produit de solubilité de $Mg(OH)_2$ et du produit ionique de l'eau. Ensuite, on utilise l'outil préprogrammé d'Excel Valeur Cible pour résoudre une équation cubique pour le même système. L'exercice final du chapitre 6 utilise Solveur pour trouver la solubilité de l'oxalate de calcium à pH connu (voir exemple 11-7) et quand le pH est inconnu (voir encadré 11-1).

11C SÉPARATION D'IONS PAR CONTRÔLE DE LA CONCENTRATION DU RÉACTIF PRÉCIPITANT

Plusieurs agents précipitants permettent de séparer des ions en se basant sur des différences de solubilité. Ces séparations exigent le maintien rigoureux de la concentration du réactif précipitant à un niveau approprié et prédéterminé. Le plus souvent, ce contrôle s'effectue en fixant le pH de la solution à l'aide de tampons adéquats. Cette technique s'applique aux réactifs anioniques dans lesquels l'anion est la base conjuguée d'un acide faible, comme l'ion sulfure (la base conjuguée du sulfure d'hydrogène), l'ion hydroxyde (la base conjuguée de l'eau) et les anions de plusieurs acides faibles organiques.

11C-1 Calcul de la faisabilité des séparations

L'exemple suivant montre comment utiliser les produits de solubilité pour déterminer si des séparations basées sur des différences de solubilité sont réalisables.

EXEMPLE 11-10

Peut-on séparer quantitativement Fe^{3+} et Mg^{2+} sous forme d'hydroxydes à partir d'une solution 0,10 M en chaque cation ? Si la séparation est possible, quel est le domaine des concentrations en OH^- utilisable ?

Solution

Les produits de solubilité des deux précipités sont

$$[Fe^{3+}][OH^-]^3 = 2 \cdot 10^{-39}$$

$$[Mg^{2+}][OH^-]^2 = 7{,}1 \cdot 10^{-12}$$

Le K_s de $Fe(OH)_3$ est tellement plus petit que celui de $Mg(OH)_2$ qu'il précipitera sûrement à une concentration plus faible en OH^-. On peut répondre aux questions posées dans ce problème en calculant (1) la concentration en OH^- nécessaire pour précipiter quantitativement Fe^{3+} et (2) la concentration en OH^- à partir de laquelle $Mg(OH)_2$ commence à précipiter. Si (1) est plus petit que (2), une séparation est en principe réalisable et le domaine des concentrations en OH^- permises est défini par ces deux valeurs.

Pour déterminer (1), il faut d'abord préciser ce que l'on entend par précipitation quantitative de Fe^{3+}. Cette notion est arbitraire et dépend de la finalité de la séparation. Dans cet exemple et dans le suivant, on considère que la précipitation est quantitative lorsqu'il reste en solution moins de 1 part pour 1000 de l'ion, soit lorsque $[Fe^{3+}] < 1 \cdot 10^{-4}$ M.

On peut calculer la concentration en OH^- en équilibre avec Fe^{3+} $1 \cdot 10^{-4}$ M en introduisant cette valeur dans l'expression du produit de solubilité :

$$K_s = (1{,}0 \cdot 10^{-4})[OH^-]^3 = 2 \cdot 10^{-39}$$

$$[OH^-] = [(2 \cdot 10^{-39})/(1{,}0 \cdot 10^{-4})]^{1/3} = 3 \cdot 10^{-12}\ \text{M}$$

Donc, si l'on maintient la concentration en OH^- à environ $3 \cdot 10^{-12}$ M, la concentration en Fe^{3+} sera abaissée à $1 \cdot 10^{-4}$ M. Notez que la précipitation quantitative de $Fe(OH)_3$ s'effectue en milieu nettement acide (pH ≈ 2,5).

Pour déterminer la concentration maximale en OH^- qui peut être présente dans la solution sans causer la formation de $Mg(OH)_2$, on note que la précipitation ne peut pas se produire aussi longtemps que le produit $[Mg^{2+}][OH^-]^2$ ne dépasse pas la valeur du produit de solubilité, soit $7{,}1 \cdot 10^{-12}$. En remplaçant $[Mg^{2+}]$ par 0,10 (la concentration molaire en Mg^{2+} dans la solution) dans l'expression du produit de solubilité, on peut calculer la concentration *maximale* en OH^- qui peut être admise :

$$K_s = 0{,}10\ [OH^-]^2 = 7{,}1 \cdot 10^{-12}$$

$$[OH^-] = 8{,}4 \cdot 10^{-6}\ \text{M}$$

Lorsque la concentration en OH^- dépasse cette valeur, la solution devient sursaturée en $Mg(OH)_2$ qui pourra commencer à précipiter.

On déduit de ces calculs que la précipitation quantitative de $Fe(OH)_3$ est effective dès que la concentration en OH^- excède $3 \cdot 10^{-12}$ M et que $Mg(OH)_2$ ne précipite pas tant que la concentration en OH^- reste inférieure à $8{,}4 \cdot 10^{-6}$ M. En principe, il est donc possible de séparer Fe^{3+} de Mg^{2+} en maintenant la concentration en OH^- entre ces deux limites. En pratique, on fixe la concentration en OH^- à des valeurs aussi faibles que possible, usuellement de l'ordre de 10^{-10} M. Notez que ces calculs négligent les effets d'activité.

11C-2 La séparation des sulfures

L'ion sulfure forme avec les cations des métaux lourds des précipités dont les produits de solubilité sont compris entre 10^{-10} et 10^{-90} ou moins. De plus, la concentration de S^{2-} peut être modulée d'environ 0,1 M à 10^{-22} M en contrôlant le pH de la solution saturée en sulfure d'hydrogène. Ces deux propriétés permettent de nombreuses séparations de cations. Pour illustrer l'utilisation du sulfure d'hydrogène pour séparer des cations à pH contrôlé, on considère la précipitation du cation divalent M^{2+} dans une solution qu'on maintient saturée en sulfure d'hydrogène par un barbotage continu du gaz dans la solution. Les équilibres importants dans cette solution sont :

$$MS(s) \rightleftharpoons M^{2+} + S^{2-} \qquad K_s = [M^{2+}][S^{2-}]$$

$$H_2S + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HS^- \qquad K_1 = \frac{[H_3O^+]\,[HS^-]}{[H_2S]} = 9{,}6 \cdot 10^{-8}$$

$$HS^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + S^{2-} \qquad K_2 = \frac{[H_3O^+]\,[S^{2-}]}{[HS^-]} = 1{,}3 \cdot 10^{-14}$$

On peut aussi écrire

$$\text{solubilité} = [M^{2+}]$$

La concentration du sulfure d'hydrogène dans une solution saturée en gaz est d'environ 0,1 M. Dès lors, on peut écrire l'expression du bilan de matière

$$[S^{2-}] + [HS^-] + [H_2S] = 0{,}1$$

Comme on connaît la concentration en ion hydronium, on a quatre inconnues : la concentration de l'ion métallique et des trois espèces de sulfures.

On peut simplifier le calcul en faisant l'hypothèse que $([S^{2-}] + [HS^-]) \ll [H_2S]$ de sorte que

$$[H_2S] \approx 0{,}10 \text{ M}$$

On peut multiplier les deux expressions des constantes d'équilibre du sulfure d'hydrogène pour obtenir une expression globale de la dissociation du sulfure d'hydrogène en ion sulfure :

$$H_2S + 2H_2O \rightleftharpoons 2H_3O^+ + S^{2-} \qquad K_1K_2 = \frac{[H_3O^+]^2[S^{2-}]}{[H_2S]} = 1{,}2 \cdot 10^{-21}$$

La constante de cette équation globale est simplement égale au produit de K_1 et K_2.

En remplaçant $[H_2S]$ par sa valeur numérique dans cette équation, on obtient

$$\frac{[H_3O^+]^2[S^{2-}]}{0{,}10} = 1{,}2 \cdot 10^{-21}$$

ou encore

$$[S^{2-}] = \frac{1{,}2 \cdot 10^{-22}}{[H_3O^+]^2} \tag{11-42}$$

Ainsi, on voit que la concentration en ions sulfure dans une solution saturée en sulfure d'hydrogène est inversement proportionnelle au carré de la concentration en ion hydronium. La **figure 11-3**, qui a été obtenue à l'aide de cette équation, montre que la concentration en ions sulfure varie de 20 puissances de 10 lorsqu'on fait passer le pH de 1 à 11.

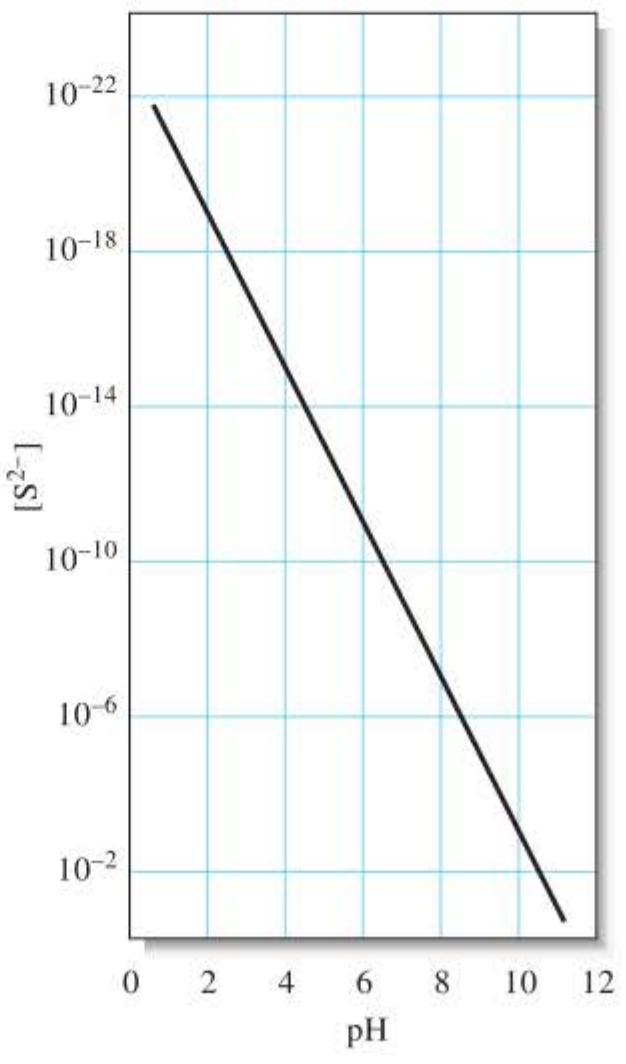


Figure 11-3 Concentration en ions sulfure en fonction du pH dans une solution saturée en H_2S.

En combinant l'équation 11-42 avec l'expression du produit de solubilité, on obtient

$$K_s = \frac{[M^{2+}] \times 1{,}2 \cdot 10^{-22}}{[H_3O^+]^2}$$

$$[M^{2+}] = \text{solubilité} = \frac{[H_3O^+]^2 K_s}{1{,}2 \cdot 10^{-22}}$$

La solubilité du sulfure d'un métal divalent est donc proportionnelle au carré de la concentration en ions hydronium.

Le sulfure d'hydrogène est un gaz incolore, inflammable, qui a des propriétés chimiques et toxicologiques importantes. Il est produit par plusieurs processus naturels tels que la dégradation de matériaux contenant du soufre. Son odeur infecte d'œuf pourri permet de le détecter à des concentrations extrêmement faibles (0,02 ppm). Toutefois, comme le sens de l'odorat est émoussé par son action, on peut supporter des concentrations plus élevées, et la concentration létale de 100 ppm peut être dépassée. Des solutions aqueuses de ce gaz étaient utilisées traditionnellement comme sources d'ions sulfure pour la précipitation des métaux, mais à cause de la toxicité de H_2S, ce rôle a été repris par d'autres composés contenant du soufre, comme le thioacétamide.

EXEMPLE 11-11

Le sulfure de cadmium est moins soluble que le sulfure de thallium(I). Recherchez les conditions théoriques pour lesquelles Cd^{2+} et Tl^+ peuvent être séparés quantitativement par H_2S dans une solution 0,1 M en chacun des cations.

Solution

Les constantes des deux équilibres de dissolution sont

$$CdS(s) \rightleftharpoons Cd^{2+} + S^{2-} \qquad K_s = [Cd^{2+}][S^{2-}] = 1 \cdot 10^{-27}$$

$$Tl_2S(s) \rightleftharpoons 2Tl^+ + S^{2-} \qquad K_s = [Tl^+]^2[S^{2-}] = 6 \cdot 10^{-22}$$

Puisque CdS précipite à une $[S^{2-}]$ plus faible que Tl_2S, on calcule d'abord la concentration en ions sulfure nécessaire pour précipiter quantitativement Cd^{2+}. Comme dans l'exemple 11-10, on spécifie arbitrairement que la précipitation est quantitative lorsqu'il ne reste en solution que 1 part pour 1000 de Cd^{2+} ; en d'autres termes, la concentration du cation doit être abaissée à $1{,}00 \cdot 10^{-4}$ M. En portant cette valeur dans l'expression du produit de solubilité, on obtient

$$K_s = 1{,}00 \cdot 10^{-4}[S^{2-}] = 1 \cdot 10^{-27}$$

$$[S^{2-}] = 1 \cdot 10^{-23} \text{ M}$$

Si l'on maintient la concentration en ions sulfure au moins à ce niveau, on peut admettre qu'il y aura précipitation quantitative du cadmium. Ensuite, on calcule la $[S^{2-}]$ nécessaire pour que Tl_2S commence à précipiter à partir d'une solution 0,1 M. La précipitation commence dès que la valeur du produit de solubilité est dépassée. Puisque la solution est 0,1 M en Tl^+,

$$(0{,}1)^2[S^{2-}] = 6 \cdot 10^{-22}$$

$$[S^{2-}] = 6 \cdot 10^{-20} \text{ M}$$

Ces deux calculs montrent que la précipitation quantitative de Cd^{2+} se produit si $[S^{2-}]$ est supérieur à $1 \cdot 10^{-23}$ M, alors qu'aucune précipitation de Tl^+ ne se produit tant que $[S^{2-}]$ reste inférieur à $6 \cdot 10^{-20}$ M.

En remplaçant ces deux valeurs de $[S^{2-}]$ dans l'équation 11-42, on peut définir le domaine de $[H_3O^+]$ requis pour la séparation.

$$[H_3O^+]^2 = \frac{1{,}2 \cdot 10^{-22}}{1 \cdot 10^{-23}} = 12$$

$$[H_3O^+] = 3{,}5 \text{ M}$$

et

$$[H_3O^+]^2 = \frac{1{,}2 \cdot 10^{-22}}{6 \cdot 10^{-20}} = 2{,}0 \cdot 10^{-3}$$

$$[H_3O^+] = 0{,}045 \text{ M}$$

En maintenant $[H_3O^+]$ entre environ 0,045 et 3,5 M, on peut théoriquement séparer quantitativement Cd^{2+} de Tl^+. À cause de la force ionique élevée de ces solutions acides, il peut être nécessaire de tenir compte des effets d'activité.

ENCADRÉ 11-2

Test immunologique : équilibres dans le dosage spécifique de drogues

Le dosage de médicaments et de drogues dans le corps humain est d'importance primordiale dans un but thérapeutique et dans la détection et la prévention de l'abus de stupéfiants. La diversité de ces substances et leur faible concentration dans les fluides corporels rendent très difficiles leur identification et la mesure de leur concentration. Heureusement, il est possible d'exploiter un mécanisme naturel, la réponse immunitaire, pour doser quantitativement plusieurs médicaments et drogues illicites.

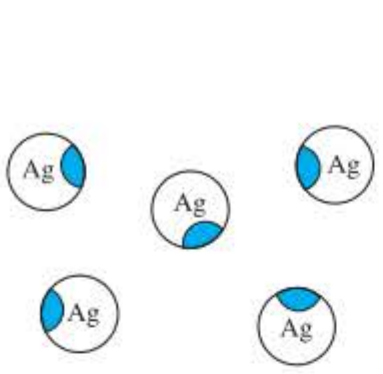
Lorsqu'une substance étrangère, ou antigène (Ag), représentée schématiquement sur la **figure 11E-1a**, est introduite dans le corps d'un mammifère, le système immunitaire synthétise des molécules dérivées de protéines (**figure 11E-1b**) appelées anticorps (Ac) qui se lient spécifiquement aux molécules d'antigène par des interactions électrostatiques, des liaisons hydrogène et d'autres forces non covalentes à courte portée. Ces macromolécules (masse molaire ≈ 150 000) forment un complexe avec les antigènes, comme le montrent la réaction suivante et la figure **11E-1c**.

$$\text{Ag} + \text{Ac} \rightleftharpoons \text{AgAc} \qquad K = \frac{[\text{AgAc}]}{[\text{Ag}]\,[\text{Ac}]}$$

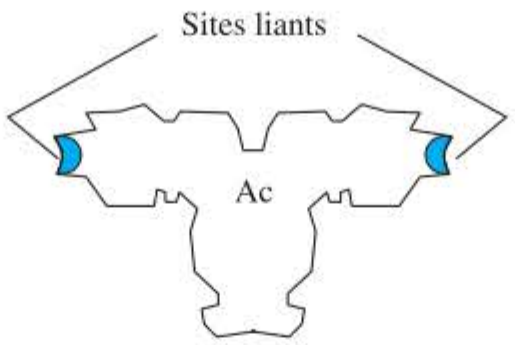
Comme le système immunitaire ne reconnaît pas les molécules relativement petites, il faut utiliser une astuce pour préparer des anticorps contenant des sites liants spécifiques à une drogue particulière. Comme le montre la **figure 11E-1d**, on attache la drogue par covalence à une molécule antigène porteuse, comme l'albumine de sérum bovin (ASB), une protéine obtenue à partir du sang de bovins :

$$\text{D} + \text{Ag} \rightarrow \text{D-Ag}$$

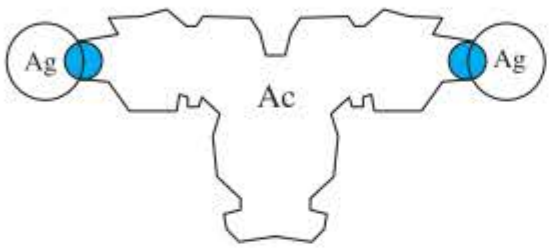
Lorsque le complexe drogue-antigène (D-Ag) résultant est injecté dans le système sanguin d'un lapin, le système immunitaire du lapin synthétise des anticorps comportant des sites liants qui sont spécifiques à la drogue, comme l'illustre la **figure 11E-1e**. Environ 3 semaines après l'injection de l'antigène, on prélève le sang du lapin, on sépare le sérum du sang et on sépare les anticorps recherchés du sérum et des autres anticorps, généralement par chromatographie (voir chapitres 32 et 33). Notez qu'une fois l'anticorps spécifique à la drogue synthétisé par le système immunitaire du lapin, la drogue peut se lier directement à l'anticorps sans l'aide de la molécule porteuse, comme le montre la **figure 11E-1f**. Cette liaison directe drogue-antigène constitue la base du dosage spécifique de la drogue.



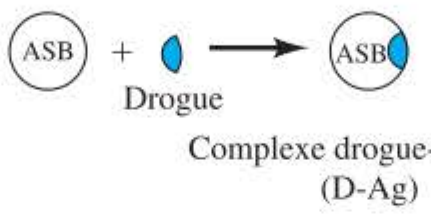
(a) Molécules d'antigène



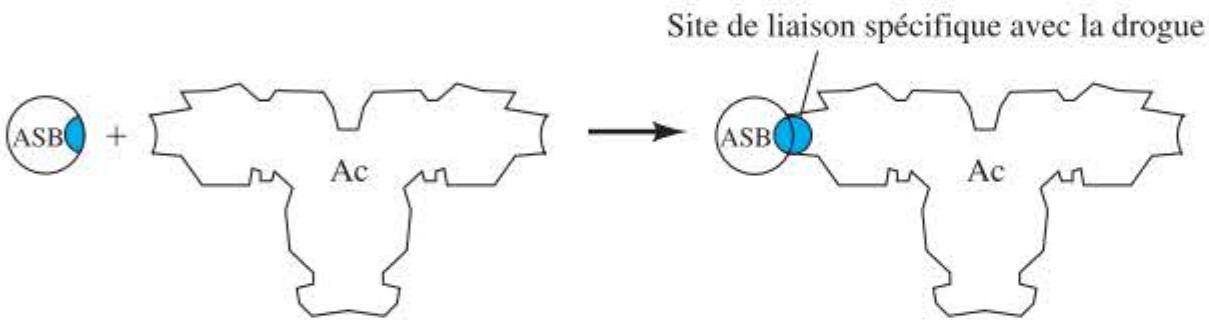
(b) Molécule d'anticorps



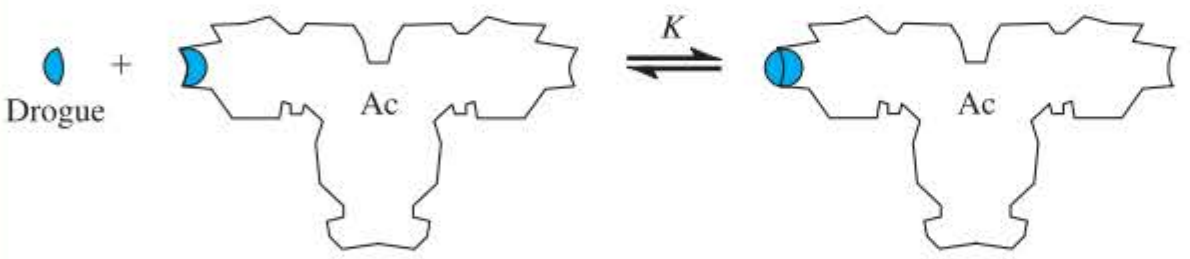
(c) Complexe antigène-anticorps



(d) Formation du complexe drogue-antigène



(e) Synthèse de l'anticorps spécifique à la drogue



(f) Formation du complexe drogue–anticorps

Figure 11E-1 Interaction anticorps-antigène.

L'étape de mesure du test immunologique s'effectue en mélangeant l'échantillon contenant la drogue à une quantité mesurée d'anticorps spécifique à cette drogue. On doit alors déterminer la quantité de Ac-D en ajoutant un échantillon étalon de drogue qui a été altéré chimiquement de manière à contenir un *marqueur* détectable. Les marqueurs sont habituellement des enzymes, des molécules fluorescentes ou chimiluminescentes, ou des atomes radioactifs. Dans cet exemple, on suppose qu'on a fixé une molécule fluorescente à la drogue pour former la drogue marquée D*.[1] Si la quantité d'anticorps est un peu inférieure à la somme des quantités de D et D*, alors D et D* sont en compétition pour l'anticorps, comme le montrent les équilibres suivants.

[1] Pour une discussion de la fluorescence moléculaire, voir le chapitre 27.

$$D^* + Ac \rightleftharpoons Ac\text{-}D^* \qquad K^* = \frac{[Ac\text{-}D^*]}{[D^*][Ac]}$$

$$D + Ac \rightleftharpoons Ac\text{-}D \qquad K = \frac{[Ac\text{-}D]}{[D][Ac]}$$

Figure 11E-2 Méthode de dosage de drogues par test immunologique avec marquage par fluorescence. (a) Le flacon est recouvert d'anticorps spécifiques à la drogue ; (b) on remplit le flacon d'une solution contenant la drogue marquée et non marquée ; (c) la drogue marquée et non marquée se lie aux anticorps ; (d) on vide la solution en laissant la drogue liée ; (e) on mesure la fluorescence de la drogue marquée et liée. On détermine la concentration de la drogue à l'aide de la courbe dose-réponse de la figure 11E-3.

Il est important de choisir un marqueur qui ne modifie pas significativement l'affinité de la drogue pour l'anticorps afin que la drogue marquée et la drogue non marquée aient la même tendance à se lier à l'anticorps. Si ceci se vérifie, $K = K^*$. Les valeurs habituelles de constantes d'équilibre de ce type, appelées **constantes d'association**, sont comprises entre 10^7 et 10^{12}. Plus la concentration de la drogue inconnue non marquée est élevée, plus la concentration de Ac-D* est faible, et vice-versa. Cette relation inverse entre D et Ac-D* constitue la base du dosage quantitatif de la drogue. On peut déterminer la quantité de D si l'on mesure *soit* Ab-D*, *soit* D*.

Pour différencier la drogue liée de la drogue non liée marquée, il faut les séparer avant la mesure. On peut alors trouver la quantité de Ac-D* à l'aide d'un détecteur de fluorescence qui mesure l'intensité de la fluorescence due à Ac-D*. Un dosage de ce type utilisant une drogue fluorescente et un détecteur de radiation est appelé **test d'immunofluorescence**. Ces dosages sont très sensibles et sélectifs.

Un moyen commode de séparer D et Ac-D* consiste à préparer des flacons en polystyrène dont l'intérieur est recouvert de molécules d'anticorps, comme l'illustre la **figure 11E-2a**. On introduit dans le flacon un échantillon de sérum sanguin, d'urine ou d'un autre fluide corporel contenant une concentration inconnue de D ainsi qu'un volume de solution contenant de la drogue marquée D*, comme le montre la **figure 11E-2b**. Une fois l'équilibre établi dans le flacon (**figure 11E-2c**), on décante la solution contenant les D et D* résiduels; on rince le flacon, en laissant une quantité de D* liée à l'anticorps qui est inversement proportionnelle à la concentration de D dans l'échantillon (**figure 11E-2d**). Enfin, on détermine l'intensité de fluorescence du D* lié à l'aide d'un fluorimètre, comme le montre la **figure 11E-2e**.

On répète cette procédure pour plusieurs solutions étalons de D afin d'établir une courbe de travail non linéaire appelée **courbe dose-réponse,** similaire à la courbe de la **figure 11E-3**. L'intensité de fluorescence pour une solution inconnue de D est placée sur la courbe d'étalonnage, et on lit la concentration sur l'axe des concentrations.

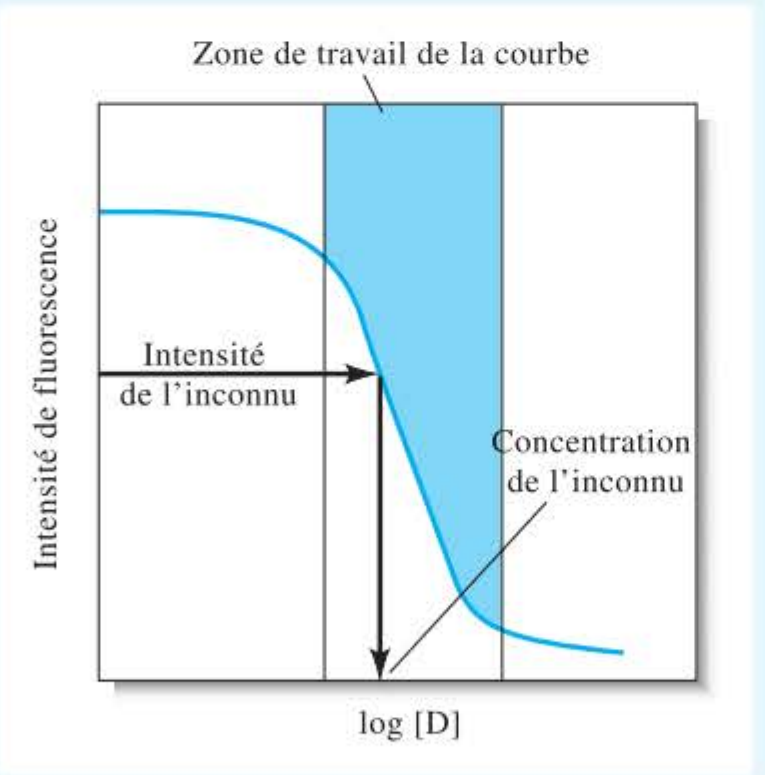


Figure 11E-3 Courbe dose-réponse pour le dosage de médicaments ou de drogues par test immunologique par fluorescence.

Le test immunologique est un outil très puissant pour les laboratoires de biologie clinique, et c'est l'un des tests les plus utilisés au monde parmi toutes les techniques analytiques. On trouve sur le marché des kits de réactifs pour un grand nombre de tests immunologiques, ainsi que des appareils automatisés pour effectuer des tests immunologiques par fluorescence et d'autres types. En plus des concentrations de médicaments et de drogues, les tests immunologiques s'utilisent pour déterminer les concentrations de vitamines, protéines, hormones de croissance, allergènes, hormones de grossesse, indicateurs de cancer et d'autres maladies, ainsi que des résidus de pesticides dans l'eau et les aliments. La **figure 11E-4** montre la structure d'un complexe antigène-anticorps.

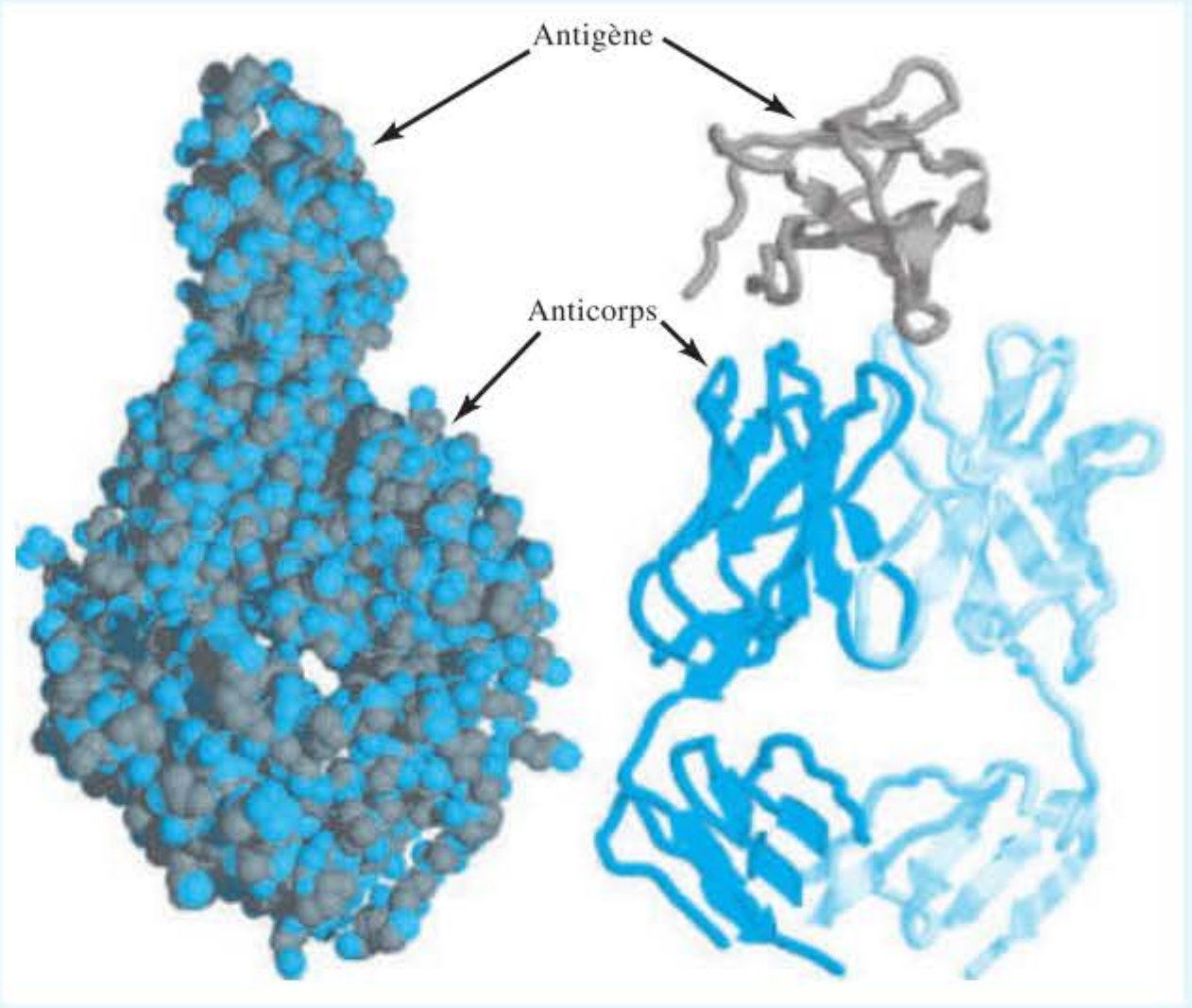


Figure 11E-4 Structure moléculaire d'un complexe antigène-anticorps. La figure montre deux représentations du complexe formé par un fragment de digestion d'un anticorps A6 intact de souris et de la chaîne alpha du récepteur gamma-interféron humain, génétiquement modifié. (a) Modèle spatial de la structure moléculaire du complexe. (b) Diagramme ruban montrant les chaînes de protéines dans le complexe. (D'après *Protein Data Bank*, Rutgers University Structure IJRH, S. Sogabe, F. Stuart, C. Henke, A. Bridges, G. Williams, A. Birch, F. K. Winkler et J. A. Robinson, 1997; http//www.rcsb.org)

SUR LE WEB

Le *Center for Disease Control and Prevention* (CDC) entretient un site web qui donne des informations sur le SIDA et le VIH (virus de l'immunodéficience humaine). Recherchez ce site sur le web, et utilisez son moteur de recherche ou un autre moteur de recherche pour trouver des pages contenant des informations sur les tests rapides relatifs au VIH approuvés par la *Food and Drug Administration*. Quelle est la base de la plupart des tests ? Quelles propriétés physiques ou chimiques sont utilisées dans les tests immunologiques ? Quels principes chimiques sont derrière ces méthodes ?

QUESTIONS ET PROBLÈMES

11-1. Montrez comment la concentration en ions sulfure est liée à la concentration en ions hydronium d'une solution saturée en sulfure d'hydrogène.

***11-2.** Pourquoi les hypothèses simplificatrices sont-elles limitées aux équations qui sont des sommes ou des différences ?

11-3. Dans la note en marge de la page 250, on indique que l'expression « équation de bilan de matière » est relativement inappropriée. En utilisant un système chimique spécifique, discutez du bilan de matière et montrez que bilan de *concentrations* et bilan de *masses* sont équivalents.

***11-4.** Pourquoi multiplie-t-on les concentrations molaires de certaines espèces dans l'équation du bilan des charges ?

11-5. Écrivez les expressions de bilan de matière pour une solution qui est

*(a) 0,20 M en HF
(b) 0,35 M en NH_3
*(c) 0,10 M en H_3PO_4
(d) 0,20 M en Na_2HPO_4
*(e) 0,0500 M en $HClO_2$ et 0,100 M en $NaClO_2$
(f) 0,12 M en NaF et saturée en CaF_2
*(g) 0,100 M en NaOH et saturée en $Zn(OH)_2$ qui subit la réaction $Zn(OH)_2(s) + 2OH^- \rightleftharpoons Zn(OH)_4^{2-}$
(h) saturée en $Ag_2C_2O_4$
*(i) saturée en $PbCl_2$

11-6. Écrivez les expressions de bilan de charge pour les solutions du problème 11-5.

11-7. Calculez la solubilité molaire de SrC_2O_4 dans une solution dont la concentration en H_3O^+ est fixée à

*(a) $1,0 \cdot 10^{-6}$ M
(b) $1,0 \cdot 10^{-7}$ M
*(c) $1,0 \cdot 10^{-9}$ M
(d) $1,0 \cdot 10^{-11}$ M

11-8. Calculez la solubilité molaire de $BaSO_4$ dans une solution où $[H_3O^+]$ vaut

*(a) 3,5 M
(b) 0,5 M
*(c) 0,080 M
(d) 0,100 M

***11-9.** Calculez la solubilité molaire de PbS dans une solution où la concentration en H_3O^+ est maintenue constante à (a) $3,0 \cdot 10^{-1}$ M et (b) $3,0 \cdot 10^{-4}$ M.

11-10. Calculez la solubilité molaire de CuS dans une solution où la concentration en H_3O^+ est maintenue constante à (a) $2,0 \cdot 10^{-1}$ M et (b) $2,0 \cdot 10^{-4}$ M.

11-11. Calculez la solubilité molaire de MnS (rose) dans une solution où $[H_3O^+]$ est constant et vaut

*(a) $3,00 \cdot 10^{-5}$ M et (b) $3,00 \cdot 10^{-7}$ M.

***11-12.** Calculez la solubilité molaire de $ZnCO_3$ dans une solution tamponnée à pH = 7,00.

11-13. Calculez la solubilité molaire de Ag_2CO_3 dans une solution tamponnée à pH = 7,50

***11-14.** On ajoute du NaOH dilué à une solution 0,050 M en Cu^{2+} et 0,040 M en Mn^{2+}.

(a) Quel hydroxyde précipitera en premier lieu ?
(b) Quelle est la concentration en OH^- nécessaire pour amorcer la précipitation du premier hydroxyde ?
(c) Que vaut la concentration du cation formant l'hydroxyde le moins soluble lorsque l'hydroxyde le plus soluble commence à se former ?

11-15. À une solution 0,040 M en Na_2SO_4 et 0,050 M en $NaIO_3$, on ajoute une solution contenant Ba^{2+}. En admettant qu'il n'y pas de HSO_4^- dans la solution initiale,

(a) quel sel de baryum précipitera en premier lieu ?
(b) quelle est la concentration en Ba^{2+} lorsque le premier précipité se forme ?
(c) quelle est la concentration de l'anion qui forme le sel de baryum le moins soluble lorsque le précipité le plus soluble commence à se former ?

***11-16.** L'ion argent est utilisé comme réactif pour séparer I^- de SCN^- dans une solution qui est 0,040 M en KI et 0,080 M en NaSCN.

(a) Quelle est la concentration en Ag^+ nécessaire pour abaisser la concentration en I^- à $1,0 \cdot 10^{-6}$ M ?
(b) Quelle la concentration en Ag^+ de la solution lorsque AgSCN commence à précipiter ?
(c) Que vaut le rapport SCN^- à I^- lorsque AgSCN commence à précipiter ?
(d) Que vaut le rapport SCN^- à I^- lorsque la concentration en Ag^+ vaut $1,0 \cdot 10^{-3}$ M ?

11-17. En prenant $1,0 \cdot 10^{-6}$ M comme critère de précipitation quantitative, déterminez s'il est possible d'utiliser

(a) SO_4^{2-} pour séparer Ba^{2+} et Sr^{2+} dans une solution qui est initialement 0,040 M en Sr^{2+} et 0,20 M en Ba^{2+}.
(b) SO_4^{2-} pour séparer Ba^{2+} et Ag^+ dans une solution qui est initialement 0,030 M en chaque cation. Pour Ag_2SO_4, $K_s = 1,6 \cdot 10^{-5}$.
(c) OH^- pour séparer Be^{2+} et Hf^{4+} dans une solution qui est initialement 0,030 M en Be^{2+} et 0,020 M en Hf^{4+}. Pour $Be(OH)_2$, $K_s = 7,0 \cdot 10^{-22}$ et pour $Hf(OH)_4$, $K_s = 4,0 \cdot 10^{-26}$.
(d) IO_3^- pour séparer In^{3+} et Tl^+ dans une solution qui est initialement 0,30 M en In^{3+} et 0,10 M en Tl^+. Pour $In(IO_3)_3$, $K_s = 3,3 \cdot 10^{-11}$ et pour $TlIO_3$, $K_s = 3,1 \cdot 10^{-6}$.

***11-18.** Quelle masse de AgBr se dissout dans 200 mL de NaCN 0,200 M ?

$$Ag^+ + 2CN^- \rightleftharpoons Ag(CN)_2^- \qquad \beta_2 = 1,3 \cdot 10^{21}$$

11-19. La constante d'équilibre de formation de $CuCl_2^-$ est donnée par

$$Cu^+ + 2Cl^- \rightleftharpoons CuCl_2^-$$

$$\beta_2 = \frac{[CuCl_2^-]}{[Cu^+][Cl^-]^2} = 7,9 \cdot 10^4$$

Quelle est la solubilité de CuCl dans des solutions contenant les concentrations analytiques suivantes en NaCl :

(a) 5,0 M ?
(b) $5{,}0 \cdot 10^{-1}$ M ?
(c) $5{,}0 \cdot 10^{-2}$ M ?
(d) $5{,}0 \cdot 10^{-3}$ M ?
(e) $5{,}0 \cdot 10^{-4}$ M ?

***11-20.** Contrairement à beaucoup de sels, le sulfate de calcium dissous n'est que partiellement dissocié en solution aqueuse :

$$CaSO_4(aq) \rightleftharpoons Ca^{2+} + SO_4^{2-} \qquad K_d = 5{,}2 \cdot 10^{-3}$$

Le produit de solubilité de $CaSO_4$ vaut $2{,}6 \cdot 10^{-5}$. Calculez la solubilité de $CaSO_4$ (a) dans l'eau et (b) dans Na_2SO_4 0,0100 M. De plus, calculez le pourcentage de $CaSO_4$ non dissocié dans chacune des solutions.

11-21. Calculez la solubilité molaire de Tl_2S en fonction du pH entre pH 10 et pH 1. Déterminez les valeurs de 0,5 en 0,5 unité de pH et utilisez les fonctions graphiques d'Excel pour représenter la solubilité en fonction du pH.

11-22. Problème-défi

(a) La solubilité du CdS est généralement très faible, mais peut-être augmentée en abaissant le pH de la solution. Calculez la solubilité molaire du CdS en fonction du pH entre des valeurs de pH de 11 à 1. Calculez des valeurs toutes les 0,5 unité de pH et portez la solubilité en fonction du pH.

(b) Une solution contient $1 \cdot 10^{-4}$ M de Fe^{2+} et de Cd^{2+}. On ajoute lentement des ions sulfure à la solution pour précipiter FeS ou CdS. Déterminez quel ion précipite le premier et la gamme de concentrations de S^{2-} qui permettra une séparation nette des deux ions.

(c) La concentration analytique de H_2S dans une solution saturée en $H_2S(g)$ est de 0,10 M. Quelle gamme de pH permettra la séparation nette décrite en (b) ?

(d) En l'absence de contrôle de pH par un tampon, que vaut le pH d'une solution saturée en H_2S ?

(e) Portez en graphique les valeurs de α_0 et α_1 pour H_2S sur un domaine de pH de 10 à 1.

(f) Une solution contient H_2S et NH_3. Quatre complexes de Cd^{2+} avec NH_3 se forment par étapes successives : $Cd(NH_3)^{2+}$, $Cd(NH_3)_2^{2+}$, $Cd(NH_3)_3^{2+}$ et $Cd(NH_3)_4^{2+}$. Calculez la solubilité molaire de CdS dans une solution de NH_3 0,1 M.

(g) Pour les mêmes constituants de solution qu'au point (f), on prépare des tampons à une concentration totale de $NH_3 + NH_4Cl = 0{,}10$ M. Les valeurs du pH sont 8,0 ; 8,5 ; 9,0 ; 9,5 ; 10,0 ; 10,5 et 11,0. Calculez la solubilité molaire de CdS dans ces solutions.

(h) Pour les solutions du point (g), comment pourriez-vous déterminer si l'augmentation de solubilité avec le pH est due à la formation de complexes ou à un effet d'activité ?

PARTIE III

Les méthodes classiques d'analyse

Chapitre 12
Les méthodes gravimétriques d'analyse

Chapitre 13
Les titrages en chimie analytique

Chapitre 14
Principes des titrages acido-basiques

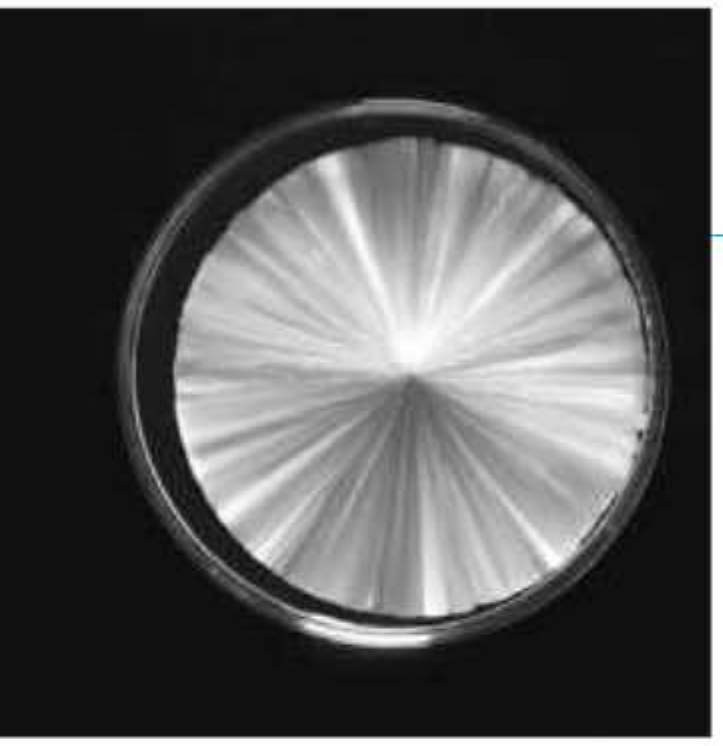
Chapitre 15
Systèmes acido-basiques complexes

Chapitre 16
Applications des titrages acido-basiques

Chapitre 17
Réactions et titrages par complexation et par précipitation

CHAPITRE 12

Les méthodes gravimétriques d'analyse



Charlies D. Winters

La formation et la croissance des précipités cristallins sont très importantes en chimie analytique et dans d'autres domaines scientifiques. Cette photo montre la croissance de cristaux d'acétate de sodium à partir d'une solution sursaturée (voir aussi planche en couleur 5). Comme la sursaturation entraîne la formation de particules fines difficiles à filtrer, il est souhaitable en analyse gravimétrique de minimiser la sursaturation pour augmenter la taille particulaire du solide qui se forme. Dans ce chapitre, on décrit les propriétés des précipités utilisés en chimie analytique. Les principaux sujets se rapportent aux techniques permettant d'obtenir des précipités faciles à filtrer et libres de contaminants. Ces précipités s'utilisent en analyse gravimétrique et pour éliminer des interférences dans d'autres protocoles analytiques.

Les **méthodes gravimétriques** sont des méthodes quantitatives qui sont basées sur la détermination de la masse d'un composé pur auquel l'analyte est apparenté chimiquement.

Les méthodes gravimétriques d'analyse sont basées sur des mesures de masse réalisées à l'aide d'une balance analytique, un instrument qui fournit des valeurs très exactes et précises. En fait, lorsque vous effectuez un dosage gravimétrique au laboratoire, vous faites sans doute l'une des mesures les plus exactes et les plus précises de votre existence.

*Plusieurs méthodes analytiques sont basées sur des mesures de masse. Dans la **gravimétrie par précipitation**, l'analyte est séparé d'une solution de l'échantillon sous forme de précipité et est transformé en un produit de composition connue qui peut être pesé. Dans la **gravimétrie par volatilisation**, l'analyte est séparé des autres constituants de l'échantillon par transformation en un gaz de composition connue. La masse de ce gaz sert alors de mesure de la concentration en analyte. Ces deux types de gravimétries sont étudiés dans ce chapitre.[1] En **électrogravimétrie**, un courant électrique sépare l'analyte en formant sur une électrode un dépôt dont la masse fournit une mesure de la concentration analytique. L'électrogravimétrie est décrite dans le paragraphe 22C.*

*Deux autres méthodes analytiques sont basées sur la masse. Dans la **titrimétrie gravimétrique**, qui est décrite dans le paragraphe 13D, la masse d'un réactif de concentration connue, requise pour réagir complètement avec l'analyte, fournit l'information nécessaire pour déterminer la concentration en analyte. La **spectrométrie de masse atomique** utilise un spectromètre de masse pour séparer les ions gazeux formés à partir d'un échantillon de matière. On détermine ensuite la concentration des ions formés en mesurant le courant électrique produit lorsqu'ils tombent sur la surface d'un détecteur d'ions. Cette technique est décrite brièvement dans le chapitre 29.*

12A LA GRAVIMÉTRIE PAR PRÉCIPITATION

Dans la gravimétrie par précipitation, l'analyte est transformé en un précipité très peu soluble qui est ensuite filtré, lavé de ses impuretés, transformé en un produit de composition connue par un traitement thermique approprié, et pesé. Ainsi, une méthode de

[1] Pour une étude détaillée des méthodes gravimétriques, voir C. L. Rulfs, dans *Treatise on Analytical Chemistry*, I. M. Kolthoff and P. J. Elving Eds., Partie I, Vol. 11, Chapitre 13. New York : Wiley, 1975.

dosage du calcium dans les eaux minérales, préconisée par *the Association of Official Analytical Chemists*,[2] consiste à ajouter un excès d'acide oxalique $H_2C_2O_4$ à une solution aqueuse de l'échantillon. L'addition d'ammoniaque neutralise l'acide et entraîne la précipitation quasi totale du calcium de l'échantillon sous forme d'oxalate de calcium. Les réactions sont

$$2NH_3 + H_2C_2O_4 \rightarrow 2NH_4^+ + C_2O_4^{2-}$$

$$Ca^{2+}(aq) + C_2O_4^{2-}(aq) \rightarrow CaC_2O_4(s)$$

Le précipité de CaC_2O_4 est recueilli dans un creuset filtrant de masse connue, séché et chauffé au rouge. Cette opération transforme complètement le précipité en oxyde de calcium selon la réaction

$$CaC_2O_4(s) \xrightarrow{\Delta} CaO(s) + CO(g) + CO_2(g)$$

Après refroidissement, le creuset et le précipité sont pesés, et la masse d'oxyde de calcium est déterminée par différence. La teneur en calcium de l'échantillon est ensuite calculée comme dans l'exemple 12-1 dans le paragraphe 12B.

12A-1 Propriétés des précipités et des réactifs précipitants

Idéalement, un réactif précipitant gravimétrique doit réagir avec l'analyte de manière *spécifique*, ou du moins de manière *sélective*. Les réactifs spécifiques, qui sont rares, ne réagissent qu'avec une seule espèce chimique. Les réactifs sélectifs, qui sont plus courants, réagissent avec un nombre limité d'espèces. En plus de sa spécificité ou de sa sélectivité, le réactif précipitant idéal doit réagir avec l'analyte pour donner un produit qui soit

1. facile à filtrer et à débarrasser de ses contaminants,
2. suffisamment peu soluble pour qu'aucune perte significative de l'analyte ne se produise au cours des opérations de filtration et de lavage,
3. inerte vis-à-vis des constituants de l'atmosphère,
4. de composition bien définie après avoir été séché ou, si nécessaire, calciné (paragraphe 12A-7).

Très peu de réactifs forment des précipités qui remplissent toutes ces conditions.

Les paramètres qui influencent la solubilité (la deuxième propriété de la liste ci-dessus) sont étudiés dans le paragraphe 11B. Dans les paragraphes suivants, on considère les méthodes qui permettent d'obtenir des solides purs, de composition connue et que l'on peut aisément filtrer.[3]

$AgNO_3$ est un exemple de réactif sélectif. Les seuls ions courants qu'il précipite en solution acide sont Cl^-, Br^-, I^- et SCN^-. La diméthylglyoxime (voir paragraphe 12C-3) est un réactif spécifique qui ne précipite que les ions Ni^{2+} en solution alcaline.

12A-2 Taille particulaire et filtrabilité des précipités

Pour la gravimétrie, il est généralement souhaitable d'obtenir des précipités constitués de grosses particules, car elles sont plus faciles à filtrer et à débarrasser de leurs impuretés. De plus, ces précipités sont habituellement plus purs que les précipités finement divisés.

---

[2] W. Horwitz et G. Latimer, Eds, *Official Methods of Analysis,* 18e éd., Official Method 920.199, Gaithersburg, MD : *Association of Official Analytical Chemists International*, 2005.

[3] Pour une étude plus détaillée des précipités, voir H. A. Laitinen et W. E. Harris, *Chemical Analysis*, 2e éd., Chapitres 8 et 9. New York : McGraw-Hill, 1975 ; A. E. Nielsen, dans *Treatise on Analytical Chemistry*, 2e éd., I. M. Kolthoff and P. J. Elving Eds., Partie I, Vol. 3, Chapitre 27. New York : Wiley, 1983.

Un **colloïde** est constitué de particules solides dont les diamètres sont inférieurs à 10^{-4} cm.

En lumière diffuse, des **suspensions colloïdales** peuvent paraître parfaitement limpides et sembler ne contenir aucun solide. Cependant, la présence d'une seconde phase peut être détectée en faisant passer un pinceau lumineux à travers la solution. Comme les particules colloïdales diffusent la lumière visible, le trajet du faisceau à travers la solution devient visible à l'œil. Ce phénomène est appelé **effet Tyndall** (voir planche en couleur 6).

Il est très difficile de filtrer les particules d'une suspension colloïdale. Pour retenir ces particules, la taille des pores du système de filtrage doit être tellement petite que l'opération prend énormément de temps. Toutefois, un traitement approprié des particules colloïdales permet de les agglomérer, ou coaguler, pour obtenir de grosses particules que l'on peut filtrer.

L'équation 12-1 est appelée l'équation de Von Weimarn en hommage au scientifique qui l'a proposée en 1925.

Une **solution sursaturée** est une solution instable qui contient une concentration en soluté plus élevée qu'une solution saturée. Comme le soluté en excès précipite au cours du temps, le taux de sursaturation décroît et tend vers zéro (voir planche en couleur 5).

Pour augmenter la taille particulaire d'un précipité, il faut minimiser la sursaturation relative au cours de la phase de précipitation.

La **nucléation** est un processus au cours duquel un très petit nombre d'atomes, d'ions ou de molécules s'assemblent pour former une entité solide stable.

Les précipités se forment par nucléation et par croissance particulaire. Si la nucléation prédomine, il se forme un grand nombre de particules très fines. Si la croissance particulaire l'emporte, on obtient un plus petit nombre de particules plus grosses.

Les paramètres qui déterminent la taille particulaire des précipités

Les dimensions particulaires des solides formés par précipitation sont extrêmement variables. Les plus petites constituent des **suspensions colloïdales** dont les particules, invisibles à l'œil nu (diamètre entre 10^{-7} et 10^{-4} cm), sédimentent difficilement et ne se filtrent pas facilement. Les plus grandes particules peuvent avoir des diamètres d'au moins quelques dixièmes de millimètres. La dispersion temporaire de ces particules dans la phase liquide constitue une **suspension cristalline**. Les particules d'une suspension cristalline sédimentent spontanément et peuvent être facilement filtrées.

On a étudié la formation des précipités depuis de nombreuses années, mais le mécanisme de ce processus n'est pas encore parfaitement élucidé. Toutefois, il est clair que la taille des particules d'un précipité dépend de la solubilité du précipité, de la température, des concentrations des réactifs et de la vitesse à laquelle les réactifs sont mélangés. L'effet global de ces paramètres peut être interprété, du moins qualitativement, en admettant que la taille particulaire dépend d'une seule propriété du système, appelée la **sursaturation relative**, définie par

$$\text{sursaturation relative} = \frac{Q - S}{S} \tag{12-1}$$

où Q est la concentration du soluté à tout instant et S sa solubilité à l'équilibre.

En général, les réactions de précipitation sont lentes de sorte qu'on atteint aisément la sursaturation, même si le réactif est ajouté goutte à goutte à une solution d'analyte. L'expérience montre que la taille particulaire d'un précipité est une fonction inverse de la sursaturation relative moyenne au cours de l'addition du réactif. Ainsi, lorsque $(Q - S)/S$ est grand, le précipité est plutôt colloïdal ; si $(Q - S)/S$ est petit, il est plus probable qu'on obtienne un solide cristallin.

Mécanisme de formation des précipités

L'effet de la sursaturation relative sur la taille particulaire peut s'expliquer si l'on admet que les précipités se forment selon deux mécanismes : par **nucléation** et par **croissance particulaire**. La taille particulaire d'un précipité nouvellement formé est déterminée par le mécanisme dominant.

Lors de la nucléation, un petit nombre d'ions, d'atomes ou de molécules (peut-être seulement quatre ou cinq) s'assemblent pour former un solide stable. Ces noyaux se forment souvent à la surface de contaminants solides en suspension, comme des particules de poussière. La précipitation ultérieure implique donc une compétition continue entre une nouvelle nucléation et la croissance des noyaux existants (croissance particulaire). Si la nucléation prédomine, le précipité contiendra un grand nombre de petites particules ; si la croissance l'emporte, il se formera un plus petit nombre de plus grosses particules.

La vitesse de nucléation augmente considérablement avec la sursaturation relative. Par contre, la vitesse de croissance particulaire ne croît que modérément dans ces mêmes conditions. Ainsi, lorsque la sursaturation relative est élevée lors de la formation du précipité, la nucléation est le mécanisme de précipitation dominant, ce qui entraîne la formation d'un grand nombre de petites particules. Par contre, lorsque la sursaturation relative est faible, la vitesse de croissance particulaire a tendance à l'emporter et le solide se dépose sur des particules préexistantes à l'exclusion de toute nouvelle nucléation. Il en résulte des suspensions cristallines.

Contrôle expérimental de la taille particulaire

Pour minimiser la sursaturation, et donc former des précipités cristallins, on peut agir sur des paramètres expérimentaux, notamment augmenter la température pour augmenter la solubilité du précipité (S dans l'équation 12-1), diluer les solutions (pour réduire Q) ou ajouter lentement le réactif précipitant sous bonne agitation. Ces deux dernières mesures minimisent aussi la concentration du soluté Q à tout instant.

Si la solubilité du précipité dépend du pH, il est également possible d'obtenir de grosses particules en contrôlant l'acidité. Par exemple, on peut obtenir de gros cristaux d'oxalate de calcium, aisément filtrables, en formant le plus gros du précipité dans un milieu légèrement acide dans lequel le sel est un peu soluble. La précipitation est ensuite parachevée par addition progressive d'ammoniaque jusqu'à ce que l'acidité soit assez faible pour que tout l'oxalate de calcium soit précipité. Le précipité supplémentaire formé au cours de cette étape se dépose sur les particules solides formées au préalable.

Toutefois, bon nombre de précipités ne peuvent pas être obtenus sous forme cristalline dans les conditions expérimentales usuelles. On obtient généralement un colloïde quand le précipité a une solubilité tellement faible que S de l'équation 12-1 reste toujours négligeable par rapport à Q. La sursaturation relative reste donc considérable pendant toute la formation du précipité et il en résulte une suspension colloïdale. Ainsi, dans les conditions habituelles d'analyse, les oxydes hydratés de fer(III), d'aluminium et de chrome(III), ainsi que les sulfures de la plupart des ions des métaux lourds se forment uniquement sous forme colloïdale en raison de leur très faible solubilité.[4]

Les précipités dont la solubilité est très faible, comme de nombreux sulfures et oxydes hydratés, forment généralement des colloïdes.

12A-3 Les précipités colloïdaux

Les particules colloïdales individuelles sont tellement petites que les filtres ordinaires ne peuvent pas les retenir. De plus, le mouvement brownien empêche leur sédimentation sous l'action de la gravité. Toutefois, il est possible de coaguler, ou d'agglomérer, les particules colloïdales individuelles de la plupart des colloïdes pour former une masse amorphe qui se sépare de la solution et peut être filtrée.

Coagulation des colloïdes

La coagulation peut être accélérée par chauffage, par agitation et par addition d'un électrolyte au milieu. Pour comprendre l'efficacité de ces mesures, il faut examiner pourquoi les suspensions colloïdales sont stables et ne coagulent pas spontanément.

Les suspensions colloïdales sont stables parce que toutes leurs particules sont chargées positivement ou négativement, et qu'elles se repoussent donc mutuellement. Cette charge résulte des cations ou des anions qui sont liés à la surface des particules. On peut montrer que les particules colloïdales sont chargées en les plaçant entre des plaques chargées : certaines particules migrent vers une électrode alors que les autres migrent vers l'électrode de charge opposée. On appelle **adsorption** le processus par lequel des ions sont retenus *sur la surface d'un solide*.

L'**adsorption** est un processus par lequel une substance (gaz, liquide ou solide) se fixe *sur la surface* d'un solide. Par contre, l'**absorption** implique la rétention d'une substance *à l'intérieur* des pores d'un solide.

L'adsorption d'ions sur un solide ionique résulte des forces de liaison normales qui sont responsables de la croissance du cristal. Ainsi, un ion argent à la surface d'une particule de chlorure d'argent a une capacité de liaison partiellement insatisfaite en raison de sa position en surface. Les anions de la solution sont attirés vers ce site par des forces identiques à celles qui maintiennent les ions chlorure dans le réseau du chlorure d'argent. Les ions chlorure à la surface du solide exercent une attraction analogue sur les cations dissous dans le solvant.

---

[4] Le chlorure d'argent illustre les limites d'application du concept de sursaturation relative. Ce composé forme habituellement un colloïde bien que sa solubilité ne soit pas très différente de celle d'autres composés, tels que $BaSO_4$, qui forment plutôt des cristaux.

La charge d'une particule colloïdale formée lors d'une analyse gravimétrique est déterminée par la charge de l'ion du réseau qui est en excès lorsque la précipitation est complète.

La nature et le nombre d'ions à la surface d'une particule colloïdale dépendent de manière complexe de plusieurs variables. Toutefois, pour les suspensions formées au cours d'analyses gravimétriques, on peut facilement prévoir quelle sera l'espèce adsorbée, et par conséquent la charge des particules, parce que les ions du réseau s'adsorbent généralement plus fortement que tout autre ion. Par exemple, si l'on ajoute du nitrate d'argent à une solution contenant l'ion chlorure, les particules colloïdales de précipité formées se chargent négativement suite à l'adsorption d'ions chlorure en excès. Cependant, cette charge devient positive après l'addition d'une quantité de nitrate d'argent suffisante pour qu'il y ait un excès d'ions argent. La charge de surface est minimale lorsque le liquide surnageant ne contient aucun des deux ions en excès.

L'importance de l'adsorption, et donc de la charge d'une particule donnée, augmente rapidement avec la concentration d'un ion commun. Toutefois, il peut arriver que la surface des particules soit entièrement recouverte par les ions adsorbés et que la charge devienne constante et indépendante de la concentration.

La **figure 12-1** représente une particule de chlorure d'argent colloïdal dans une solution qui contient un excès de nitrate d'argent. La **couche d'adsorption primaire**, fixée directement à la surface du solide, est constituée principalement d'ions argent adsorbés. Autour de la particule chargée, une couche de solution, appelée **couche des contre-ions**, contient un excès d'anions (surtout nitrate) pour équilibrer la charge à la surface de la particule. La couche d'adsorption primaire d'ions argent et celle des contre-ions négatifs constituent une **double couche électrique** qui stabilise la suspension colloïdale. Lorsque les particules colloïdales s'approchent l'une de l'autre, cette double couche exerce une force électrostatique répulsive qui empêche les particules d'entrer en collision et de s'agglomérer.

La **figure 12-2a** montre la charge effective de deux particules de chlorure d'argent. La courbe supérieure correspond à une particule dans une solution qui contient un excès relativement grand de nitrate d'argent alors que la courbe inférieure représente une particule dans une solution qui en contient beaucoup moins. La charge effective peut être considérée comme une mesure de la force répulsive que la particule exerce sur les particule semblables dans la solution. Notez que la charge effective chute rapidement

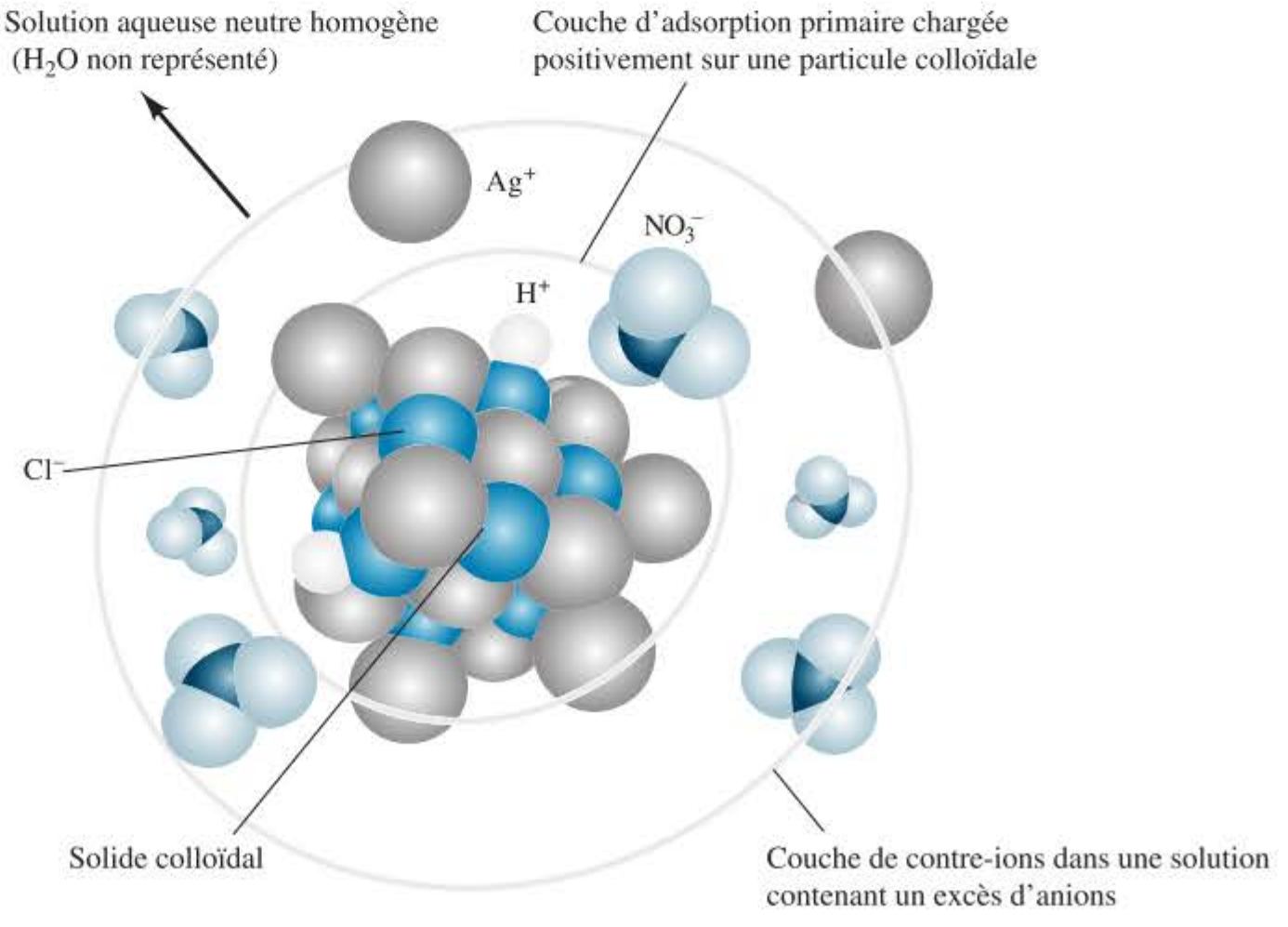


Figure 12-1 Une particule colloïdale de chlorure d'argent en suspension dans une solution de nitrate d'argent.

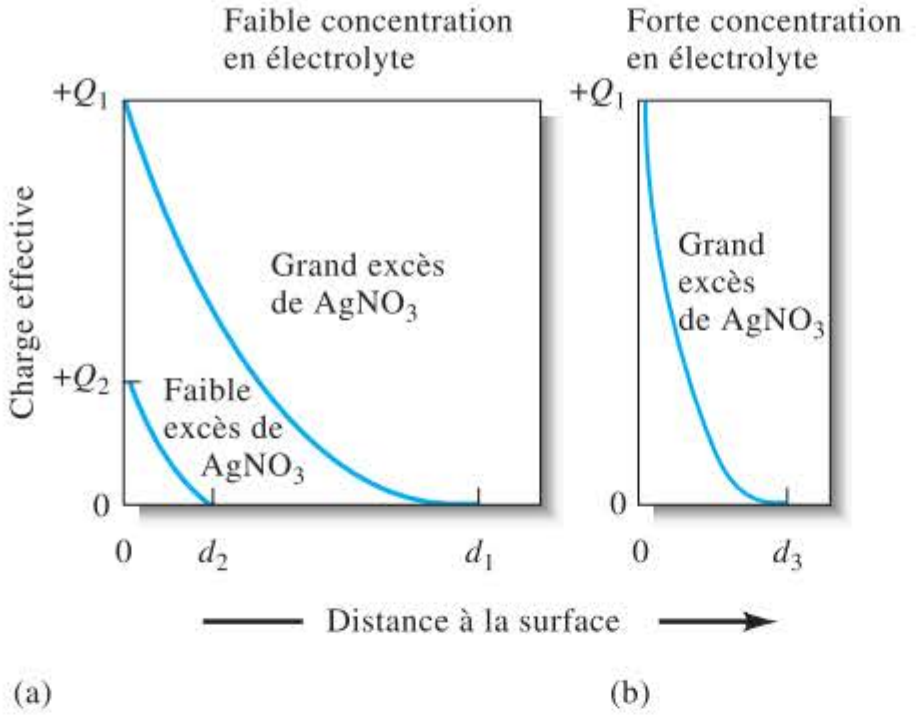


Figure 12-2 Effet de la concentrations en $AgNO_3$ et en électrolyte sur l'épaisseur de la double couche qui entoure une particule colloïdale de AgCl dans une solution qui contient un excès de $AgNO_3$.

lorsqu'on s'éloigne de la surface et qu'elle tend vers zéro à la distance d_1 ou d_2.* Cette diminution de la charge effective (positive dans les deux cas) est causée par la charge négative des contre-ions en excès dans la double couche qui entoure chaque particule. À la distance d_1 ou d_2, le nombre de contre-ions dans la couche est à peu près égal au nombre d'ions de la couche d'adsorption primaire à la surface de la particule, de sorte que la charge effective de la particule tend vers zéro en ce point.

Le schéma supérieur de la **figure 12-3** représente deux particules de chlorure d'argent et leurs couches de contre-ions lorsqu'elles s'approchent l'une de l'autre dans la solution concentrée de nitrate d'argent. Notez que la charge effective des particules les empêche de s'approcher l'une de l'autre à une distance inférieure à $2d_1$ – distance trop grande pour que la coagulation se produise. Comme le montre la partie inférieure de la figure 12-3, dans la solution diluée de nitrate d'argent, les deux particules peuvent s'approcher l'une de l'autre à une distance $2d_2$. Enfin, si la concentration en nitrate d'argent diminue encore, la distance entre les particules devient suffisamment faible pour que les forces d'agglomération puissent agir et que la coagulation du précipité commence.

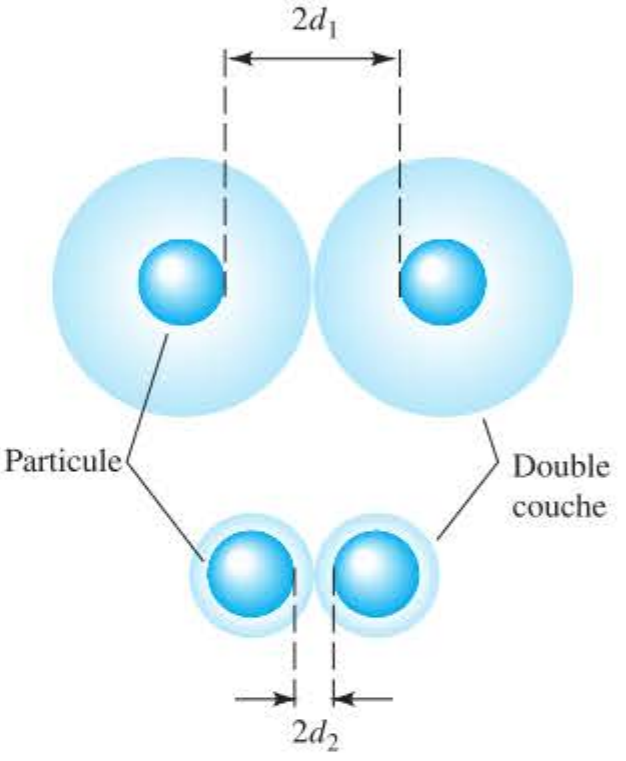


Figure 12-3 La double couche électrique d'un colloïde est constituée d'une couche de charges adsorbées sur la surface de la particule (la couche d'adsorption primaire) et d'une couche de charges opposées (la couche des contre-ions) dans la solution qui entoure cette particule. L'augmentation de la concentration en électrolyte a pour effet de réduire le volume de la couche des contre-ions, ce qui favorise la coagulation.

La coagulation d'une suspension colloïdale peut souvent être provoquée par un bref chauffage, surtout en régime d'agitation. Le chauffage diminue le nombre d'ions adsorbés et donc la distance d_i de la double couche. À une température plus élevée, les particules peuvent aussi acquérir assez d'énergie cinétique pour vaincre la barrière de répulsion causée par la double couche.

Une manière encore plus efficace de coaguler un colloïde consiste à augmenter la concentration en électrolyte de la solution. Si l'on ajoute un composé ionique approprié à une suspension colloïdale, la concentration des contre-ions augmente au voisinage de chaque particule. Par conséquent, le volume de solution qui contient assez de contre-ions pour équilibrer la charge de la couche d'adsorption primaire diminue. Le résultat global de l'addition d'un électrolyte est donc une compression de la couche des contre-ions, comme le montre la **figure 12-2b**. Les particules peuvent alors s'approcher plus près l'une de l'autre et s'agglomérer.

Les suspensions colloïdales peuvent souvent être coagulées par chauffage, par agitation et par addition d'un électrolyte.

Peptisation des colloïdes

La **peptisation** est un processus au cours duquel un colloïde coagulé revient à son état dispersé initial. Lors du lavage d'un colloïde coagulé, une partie de l'électrolyte responsable de sa coagulation est lixiviée* du liquide interne en contact avec les particules solides, ce qui a pour effet d'augmenter le volume de la couche des contre-ions. Les forces répulsives responsables de la stabilité du colloïde initial sont donc rétablies et les

La **peptisation** est un processus au cours duquel un colloïde coagulé revient à l'état dispersé.

*N.d.tr. : notez que l'on définit l'*épaisseur de la double couche électrique*, ou *longueur caractéristique de Debye*, comme la distance à laquelle le potentiel de surface est réduit à 1/e de sa valeur.

*N.d.tr. : « éliminée par lavage ». En anglais : *leached*.

particules se détachent de la masse coagulée. Les eaux de lavage se troublent parce que les particules qui viennent d'être redispersées passent à travers le filtre.

On est donc confronté à un dilemme lorsqu'on travaille avec des colloïdes coagulés. D'une part, il faut les laver pour minimiser la contamination, mais d'autre part, le lavage à l'eau pure peut entraîner des pertes résultant de la peptisation. On résout usuellement ce problème en lavant le précipité avec une solution contenant un électrolyte qui sera volatilisé en séchant ou en calcinant le précipité. Ainsi, le chlorure d'argent est habituellement lavé avec une solution diluée d'acide nitrique. Bien que le précipité soit évidemment contaminé par l'acide, cela n'a pas de conséquence néfaste puisque l'acide nitrique se volatilisera lors de l'étape de séchage.

Traitement des précipités colloïdaux

Le **mûrissement** est un processus au cours duquel un précipité est chauffé dans la solution où il s'est formé (la solution mère) et laissé en contact avec cette solution.

La **solution mère** est la solution dans laquelle le précipité s'est formé.

La précipitation des colloïdes s'effectue au mieux à chaud, sous agitation et avec des solutions qui contiennent assez d'électrolyte pour assurer la coagulation. Un colloïde coagulé se filtre souvent mieux s'il est maintenu à haute température pendant plus d'une heure dans la solution où il s'est formé. Au cours de ce processus, appelé **mûrissement*** ou **maturation**, le précipité perd son eau faiblement liée, et il en résulte une masse plus dense et plus facile à filtrer.

12A-4 Les précipités cristallins

Il est généralement plus facile de filtrer et de purifier les précipités cristallins que les colloïdes coagulés. De plus, la taille des particules cristallines individuelles, et donc leur filtrabilité, peuvent être contrôlées jusqu'à un certain point.

Méthodes pour améliorer la taille particulaire et la filtrabilité

On peut souvent augmenter significativement la taille particulaire des solides cristallins en minimisant Q et/ou en maximisant S dans l'équation 12-1. Pour réduire Q, on utilise généralement des solutions diluées et on ajoute le réactif précipitant lentement et sous bonne agitation. On augmente souvent S en effectuant la précipitation à chaud ou en fixant judicieusement le pH du milieu précipitant.

Le mûrissement améliore la pureté et la filtrabilité des précipités tant colloïdaux que cristallins. ›

Le mûrissement des précipités cristallins (sans agitation) pendant un certain temps après leur formation conduit souvent à un produit plus pur et plus facile à filtrer. Cette amélioration résulte de la dissolution et de la recristallisation qui procèdent sans discontinuer et sont accélérées à haute température. La recristallisation résulte apparemment du pontage entre des particules adjacentes, processus qui donne naissance à des agrégats cristallins plus gros et plus faciles à filtrer. Cette interprétation est confirmée par le fait que les caractéristiques de la filtration ne sont guère améliorées si le mélange est agité pendant le mûrissement.

12A-5 La coprécipitation

La **coprécipitation** est un phénomène au cours duquel des composés s'incorporent au précipité durant sa formation, *alors qu'ils sont solubles*. La contamination d'un précipité par une autre substance dont le produit de solubilité a été dépassé *n'est pas une coprécipitation*.

La **coprécipitation** est un processus au cours duquel des composés *qui devraient être dissous* sont extraits de la solution par un précipité.

Il y a quatre types de coprécipitation : l'**adsorption de surface**, la **formation de cristaux mixtes**, l'**occlusion** et le **piégeage mécanique**.[5] L'adsorption de surface et la formation de cristaux mixtes sont des processus d'équilibre, l'occlusion et le piégeage mécanique résultent de la cinétique de croissance du cristal.

---

*N.d.tr. : En anglais : *digestion.*

[5]Nous suivons le système simple de classification des phénomènes de coprécipitation proposé par A. E. Nielsen, dans *Treatise on Analytical Chemistry*, 2e éd., I. M. Kolthoff et P. J. Elving Eds., Partie I, Vol. 3, p. 333. New York : Wiley, 1983.

Adsorption de surface

L'adsorption est une source commune de coprécipitation susceptible de causer une contamination des précipités à grande aire spécifique, comme les colloïdes coagulés (voir encadré 12-1 pour la définition de l'aire spécifique). Bien que l'adsorption se produise sur les solides cristallins, ses conséquences sur la pureté y sont habituellement indécelables à cause de l'aire spécifique relativement petite de ces solides.

L'adsorption est souvent la principale source de contamination des colloïdes coagulés, mais n'est pas significative dans les précipités cristallins.

La coagulation d'un colloïde ne réduit pas significativement l'adsorption parce que le solide coagulé présente toujours une aire interne importante au contact du solvant (**figure 12-4**). Le contaminant coprécipité sur le colloïde coagulé est constitué de l'ion du réseau adsorbé à la surface avant la coagulation et du contre-ion de signe opposé présent dans le film de solution immédiatement adjacent à la particule. *L'effet global de l'adsorption de surface est donc la captation comme contaminant de surface d'un composé normalement soluble.* Ainsi, le chlorure d'argent coagulé, formé au cours du dosage gravimétrique de l'ion chlorure, est contaminé par des ions argent adsorbés dans la couche primaire et par des ions nitrate ou d'autres anions présents dans la couche de contre-ions. Il en résulte que le nitrate d'argent, malgré sa très grande solubilité, coprécipite avec le chlorure d'argent.

Lors d'une adsorption, un électrolyte soluble est amené de la solution à la surface d'un colloïde coagulé. Ce composé est constitué d'un ion adsorbé dans la couche primaire et d'un ion de charge opposée situé dans la couche des contre-ions.

Réduction des impuretés adsorbées sur les colloïdes La pureté de beaucoup de colloïdes coagulés s'améliore par mûrissement. Au cours de ce processus, de l'eau est chassée du solide, ce qui donne une masse plus dense avec une plus petite aire spécifique disponible pour l'adsorption.

Le lavage d'un colloïde coagulé avec une solution qui contient un électrolyte volatil peut aussi être utile parce que tout électrolyte non volatil ajouté pour provoquer la coagulation est déplacé par l'espèce volatile. En général, le lavage n'enlève pas les ions adsorbés dans la couche primaire parce que l'attraction entre ces ions et la surface du solide est trop forte. Toutefois, il se produit un échange entre les *contre-ions* existants et les ions du liquide de lavage. Ainsi, lors du dosage de l'argent par précipitation avec l'ion chlorure, l'espèce adsorbée dans la couche primaire est le chlorure. Le lavage par une solution acide remplace les contre-ions par des ions H^+, de sorte que le solide ne retient que des ions Cl^- et H^+. On se débarrasse de l'acide volatil HCl lors du séchage du précipité.

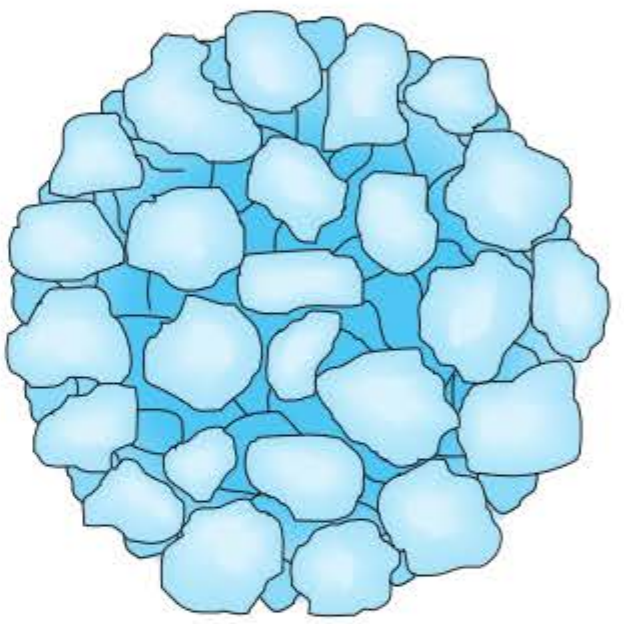


Figure 12-4 Un colloïde coagulé. Cette représentation montre qu'un colloïde coagulé continue à exposer une grande surface à la solution dans laquelle il s'est formé.

ENCADRÉ 12-1

L'aire spécifique des colloïdes

L'**aire spécifique** est définie comme l'aire par unité de masse de solide et s'exprime habituellement en centimètres carrés par gramme. Pour une masse donnée de solide, l'aire spécifique augmente considérablement si la taille particulaire diminue, et elle devient gigantesque dans le cas des colloïdes. Par exemple, le cube représenté sur la **figure 12E-1**, qui a 1 cm de côté, a une aire de 6 cm^2. Si ce cube pèse 2 g, son aire spécifique vaut 6 cm^2/2 g = 3 cm^2/g. Ce cube peut être divisé en 1000 cubes de 0,1 cm de côté. L'aire de chaque face de ces cubes vaut 0,1 cm × 0,1 cm = 0,01 cm^2, et l'aire totale pour les six faces du cube, 0,06 cm^2. En tenant compte des 1000 cubes, l'aire totale vaut 60 cm^2 pour les 2 g de solide ; l'aire spécifique vaut donc 30 cm^2/g. Si l'on continue cette fragmentation, on trouve que l'aire spécifique atteint 300 cm^2/g pour les 10^6 cubes qui ont 0,01 cm de côté. La taille particulaire d'une suspension cristalline est généralement d'environ 0,1 à 0,01 cm, de sorte que l'aire spécifique d'un précipité est habituellement comprise entre 30 et 300 cm^2/g. Comparez ces chiffres avec ceux qu'on obtient pour 2 g d'un colloïde constitué de 10^{18} particules dont les dimensions sont de l'ordre de 10^{-6} cm. Dans ce cas, l'aire spécifique vaut $3 \cdot 10^6$ cm^2/g, c'est-à-dire 300 m^2/g. Par conséquent, 1 g d'une suspension colloïdale présente une aire qui est équivalente à l'aire au sol d'une maison de belles dimensions.

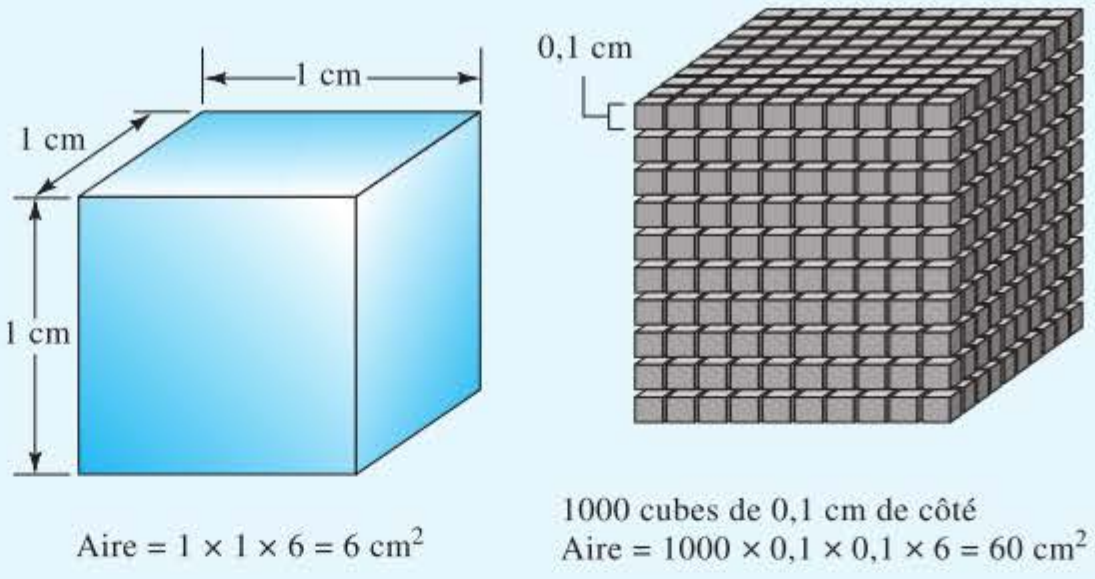


Figure 12E-1 Augmentation de l'aire par unité de masse avec la diminution de la taille particulaire.

Indépendamment du mode de traitement, un colloïde coagulé est toujours quelque peu contaminé, même après des lavages répétés. L'erreur introduite par ce biais dans l'analyse peut se limiter à 0,1 ou 0,2%, comme dans la coprécipitation du nitrate d'argent sur le chlorure d'argent. Par contre, la coprécipitation des hydroxydes de métaux lourds sur les oxydes hydratés de fer(III) ou d'aluminium peut entraîner des erreurs de plusieurs %, ce qui est inacceptable.

La reprécipitation Une méthode drastique mais efficace pour réduire les effets de l'adsorption est la **reprécipitation**. Dans ce cas, le solide filtré est redissous puis reprécipité. Le premier précipité n'entraîne habituellement qu'une fraction du contaminant présent dans le solvant original. Dès lors, la solution contenant le précipité redissous a une concentration en contaminant beaucoup plus faible que la solution de départ, et l'adsorption qui se produit pendant la deuxième précipitation est encore moins importante. La reprécipitation augmente de manière substantielle le temps requis pour une analyse, mais elle est souvent nécessaire pour des précipités tels que les oxydes hydratés de fer(III) et d'aluminium qui ont une tendance très marquée à adsorber les hydroxydes de cation de métaux lourds, tels que le zinc, le cadmium et le manganèse.

Formation de cristaux mixtes

La **formation de cristaux mixtes** est un type de coprécipitation où un ion contaminant remplace un ion du réseau cristallin.

Lors de la formation de cristaux mixtes, un des ions du réseau cristallin d'un solide est remplacé par un ion d'une autre espèce. Pour que cet échange se produise, il faut que les deux ions aient la même charge et que leurs tailles ne diffèrent pas de plus d'environ 5%. En outre, les deux sels doivent appartenir à la même classe cristalline. Par exemple, le sulfate de baryum formé par l'addition de chlorure de baryum à une solution contenant des ions sulfate, plomb et acétate est fortement contaminé par du sulfate de plomb, malgré la présence d'ions acétate destinés à empêcher la précipitation de sulfate de plomb en complexant le plomb. Dans ce cas, des ions plomb remplacent une partie des ions baryum dans les cristaux de sulfate de baryum. D'autres exemples de coprécipitation par formation de cristaux mixtes comprennent $MgKPO_4$ dans $MgNH_4PO_4$, $SrSO_4$ dans $BaSO_4$ et MnS dans CdS.

Le degré de contamination par formation de cristaux mixtes est déterminé par la loi d'action de masses et augmente avec le rapport des concentrations du contaminant et de l'analyte. La formation de cristaux mixtes est un type de coprécipitation particulièrement gênant qu'il est difficile d'éviter lorsque certaines combinaisons d'ions sont présentes dans la matrice de l'échantillon. Ce problème se rencontre aussi bien dans les suspensions colloïdales que dans les précipités cristallins. S'il y a formation de cristaux mixtes, il peut être nécessaire d'éliminer l'ion interférant avant l'étape finale de précipitation. On peut aussi utiliser un autre réactif précipitant qui n'entraîne pas la formation de cristaux mixtes avec les ions en question.

Occlusion et piégeage mécanique

L'**occlusion** est un type de coprécipitation dans lequel un composé est piégé dans une cavité interstitielle formée lors d'une croissance cristalline rapide.

Lorsqu'un cristal croît rapidement pendant la formation du précipité, des ions étrangers présents dans la couche des contre-ions peuvent être piégés, ou *occlus*, à l'intérieur de ce cristal. Comme la sursaturation, et donc la vitesse de croissance, diminuent au cours de l'avancement de la réaction, la quantité de matière occluse est la plus élevée dans la partie du cristal qui s'est formée au début.

Le piégeage mécanique se produit lorsque des cristaux sont très proches pendant leur croissance. Plusieurs cristaux croissant simultanément piègent une partie de la solution dans un espace interstitiel.

L'occlusion et le piégeage mécanique sont d'autant moins gênants que la vitesse de formation du précipité est faible, c'est-à-dire dans des conditions de faible sursaturation. De plus, le mûrissement est souvent très efficace pour réduire ce type de coprécipitation. Il est certain que la dissolution et la reprécipitation rapides à la température élevée de mûrissement libèrent les zones occluses et permettent aux impuretés de regagner le cœur de la solution.

Des cristaux mixtes peuvent se former aussi bien dans des précipités colloïdaux que dans des précipités cristallins, alors que l'occlusion et le piégeage mécanique se limitent aux précipités cristallins.

Erreurs liées à la coprécipitation

La coprécipitation peut induire des erreurs négatives ou positives.

Les impuretés coprécipitées peuvent être la cause d'erreurs d'analyse négatives ou positives. Si le contaminant n'est pas un composé de l'ion à doser, il en résulte toujours une erreur positive. C'est ainsi qu'on observe une erreur par excès lorsque du chlorure d'argent colloïdal adsorbe du nitrate d'argent lors d'un dosage de chlorure. Par contre, si le contaminant contient l'ion à doser, on peut observer des erreurs tant positives que négatives. Ainsi, lors du dosage du baryum par précipitation sous forme de sulfate de baryum, on observe des occlusions d'autres sels de baryum. Si le contaminant occlus est du nitrate de baryum, l'erreur est positive car ce composé a une masse molaire plus élevée que le sulfate de baryum qui se serait formé en l'absence de coprécipitation. Si le contaminant est du chlorure de baryum, l'erreur est négative puisque sa masse molaire est inférieure à celle du sulfate.

12A-6 La précipitation homogène

Lors d'une **précipitation homogène**, le réactif précipitant se forme lentement et de manière homogène dans toute la solution.

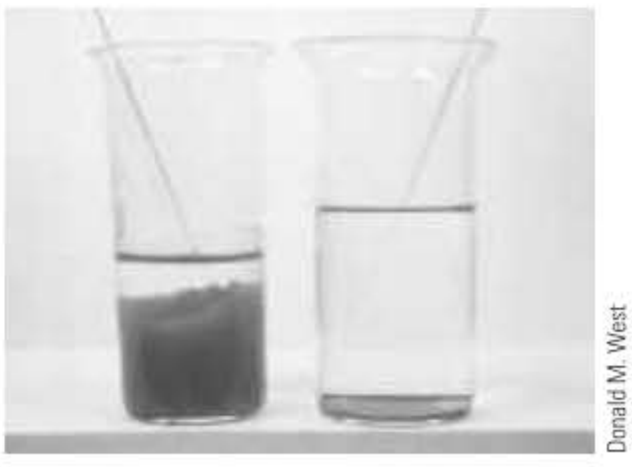
La précipitation homogène est une technique où le réactif précipitant est généré dans la solution d'analyte par une réaction chimique lente.[6] Il n'y a jamais d'excès local de réactif, car l'agent précipitant apparaît progressivement et de manière homogène au sein de la solution et réagit immédiatement avec l'analyte. Il en résulte que la sursaturation relative reste faible pendant toute la précipitation. En général, les précipités ainsi obtenus, qu'ils soient colloïdaux ou cristallins, conviennent mieux pour l'analyse que les solides formés par addition directe d'un réactif précipitant.

Les solides formés par précipitation homogène sont généralement plus purs et plus faciles à filtrer que les précipités générés par addition directe d'un réactif à une solution d'analyte.

L'urée est souvent utilisée pour la production homogène d'ions hydroxyde. La réaction peut s'exprimer par l'équation

$$(H_2N)_2CO + 3H_2O \rightarrow CO_2 + 2NH_4^+ + 2OH^-$$

Cette hydrolyse est lente à une température juste sous 100°C et il faut 1 à 2 heures pour que la précipitation soit complète. L'urée est particulièrement utile pour précipiter des oxydes hydratés ou des sels basiques. Ainsi, les oxydes hydratés de fer(III) et d'aluminium formés par addition directe de base constituent des masses gélatineuses volumineuses qui sont fortement contaminées et difficiles à filtrer. Par contre, lorsque ces mêmes produits sont formés par production homogène d'ions hydroxyde, ils sont denses, facilement filtrables et d'une pureté beaucoup plus grande. La **figure 12-5** montre des précipités d'oxyde hydraté d'aluminium obtenus par addition directe de base et par précipitation homogène à l'aide d'urée. La précipitation homogène de précipités cristallins augmente aussi notablement la taille des cristaux et en améliore la pureté.



Donald M. West

Figure 12-5 Hydroxyde d'aluminium formé par addition directe d'ammoniaque (à gauche) et par production homogène d'ions hydroxyde (à droite).

[6] Pour une référence générale à cette technique, voir L. Gordon, M. L. Salutsky et H. H. Willard, *Precipitation from Homogeneous Solution*. New York : Wiley, 1959.

Dans le **tableau 12-1**, on donne des méthodes typiques basées sur la précipitation homogène.

TABLEAU 12-1

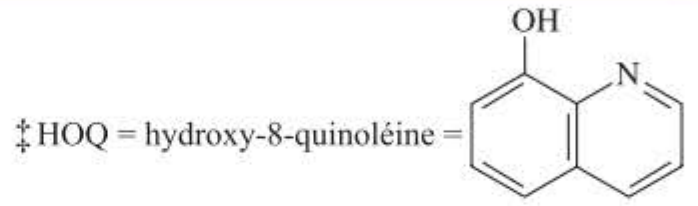
Méthodes de formation homogène de réactifs précipitants

Réactif précipitant	Réactif	Réaction de formation	Éléments précipités
OH^-	urée	$(NH_2)_2CO + 3H_2O \rightarrow CO_2 + 2NH_4^+ + 2OH^-$	Al, Ga, Th, Bi, Fe, Sn
PO_4^{3-}	phosphate de triméthyle	$(CH_3O)_3PO + 3H_2O \rightarrow 3CH_3OH + H_3PO_4$	Zr, Hf
$C_2O_4^{2-}$	oxalate d'éthyle	$(C_2H_5)_2C_2O_4 + 2H_2O \rightarrow 2C_2H_5OH + H_2C_2O_4$	Mg, Zn, Ca
SO_4^{2-}	sulfate de diméthyle	$(CH_3O)_2SO_2 + 4H_2O \rightarrow 2CH_3OH + SO_4^{2-} + 2H_3O^+$	Ba, Ca, Sr, Pb
CO_3^{2-}	acide trichloracétique	$Cl_3CCOOH + 2OH^- \rightarrow CHCl_3 + CO_3^{2-} + H_2O$	La, Ba, Ra
H_2S	thioacétamide*	$CH_3CSNH_2 + H_2O \rightarrow CH_3CONH_2 + H_2S$	Sb, Mo, Cu, Cd
DMG†	biacétyle + hydroxylamine	$CH_3COCOCH_3 + 2H_2NOH \rightarrow DMG + 2H_2O$	Ni
HOQ‡	acétoxy-8-quinoléine§	$CH_3COOQ + H_2O \rightarrow CH_3COOH + HOQ$	Al, U, Mg, Zn

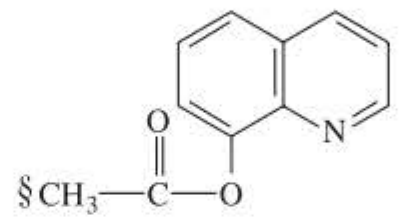
* $CH_3-\overset{\overset{S}{\|}}{C}-NH_2$

† DMG = diméthylglyoxime = $CH_3-\overset{\overset{OH}{\|}}{\underset{\underset{N}{\|}}{C}}-\overset{\overset{OH}{\|}}{\underset{\underset{N}{\|}}{C}}-CH_3$

‡ HOQ = hydroxy-8-quinoléine =



§ $CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O$ (attaché à la position 8 de la quinoléine)



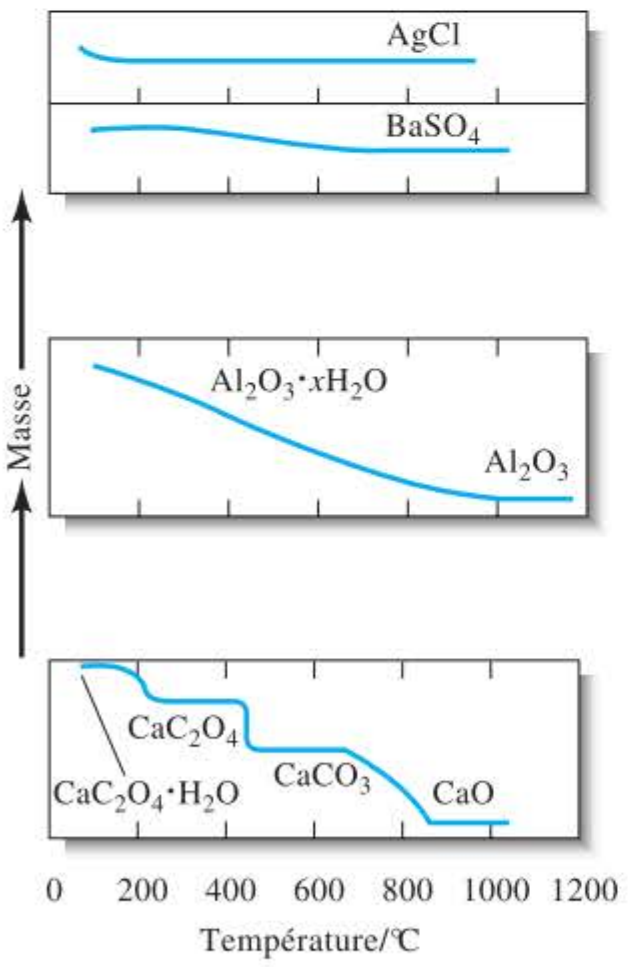


Figure 12-6 Effet de la température sur la masse de précipité.

12A-7 Séchage et calcination des précipités

Après l'avoir filtré, on chauffe le précipité gravimétrique jusqu'à ce que sa masse devienne constante. Le chauffage élimine le solvant et toutes les espèces volatiles éventuellement fixées sur le précipité. Certains précipités sont également calcinés pour décomposer le solide et former un composé de composition connue qui constitue la *forme de pesage*.

La température requise pour obtenir une forme de pesage varie d'un précipité à l'autre. La **figure 12-6** montre la perte de masse en fonction de la température pour quelques précipités analytiques courants. Ces données ont été obtenues à l'aide d'une thermobalance automatique,[7] un appareil qui enregistre en continu la masse d'une substance durant l'augmentation de sa température à vitesse constante (**figure 12-7**). Le chauffage de trois de ces précipités (chlorure d'argent, sulfate de baryum et oxyde d'aluminium) entraîne simplement l'élimination de l'eau et des contaminants volatils éventuels. Notez les températures extrêmement différentes requises pour obtenir un précipité anhydre de masse constante. L'humidité est complètement éliminée du chlorure d'argent au-dessus de 110°C, alors que la déshydratation de l'oxyde d'aluminium n'est complète que si la température dépasse 1000°C. L'oxyde d'aluminium obtenu par précipitation homogène à l'urée peut être complètement déshydraté dès 650°C.

[7] Pour des descriptions de thermobalances, voir D. A. Skoog, F. J. Holler et S. R. Crouch, *Principles of Instrumental Analysis*, 6e éd., Chapitre 31, Belmont, CA : Brooks/Cole, 2007 ; P. Gabbot, Ed. *Principles and Applications of Thermal Analysis*, Chapitre 3, Ames, IA : Blackwell, 2008 ; W. W. Wendlandt, *Thermal Methods of Analysis*, 3e éd., New York : Wiley, 1985 ; A. J. Paszto, dans *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*, F. Settle, Ed., Chapitre 50, Upper Saddle River, NJ : Prentice Hall, 1997.

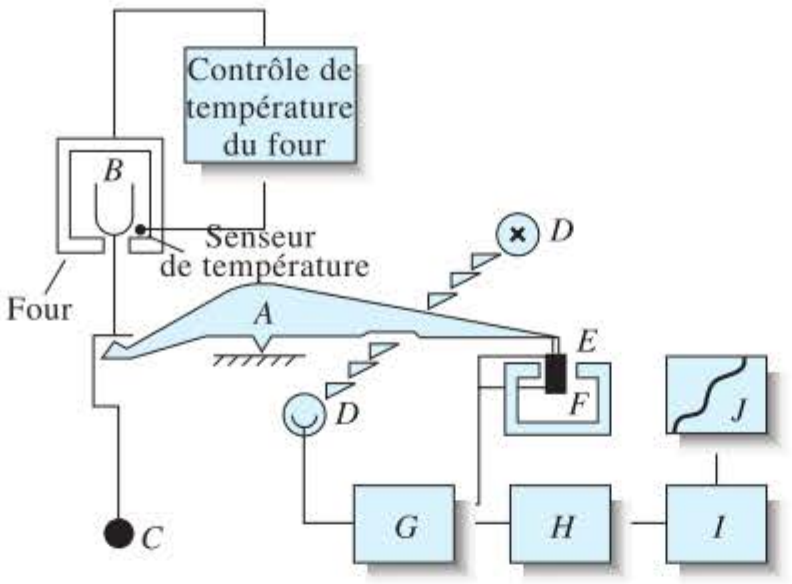


Figure 12-7 Schéma d'une thermobalance : *A*, fléau ; *B*, nacelle et porte-échantillon ; *C*, contrepoids ; *D*, lampe et photodiodes ; *E*, solénoïde ; *F*, aimant ; *G*, amplificateur de contrôle ; *H*, système de tarage ; *I*, amplificateur ; *J*, enregistreur. (Autorisation de *Mettler Toledo, Inc.*, Columbus, OH.)

La courbe thermique de l'oxalate de calcium est nettement plus complexe que les autres de la figure 12-6. En dessous de 135°C, l'eau non liée est éliminée pour donner le monohydrate $CaC_2O_4 \cdot H_2O$. Ce composé est ensuite trasformé en oxalate anhydre CaC_2O_4 à 225°C. La variation soudaine de masse aux environs de 450°C signale la décomposition de l'oxalate de calcium en carbonate de calcium et monoxyde de carbone. La dernière étape de la courbe correspond à la transformation du carbonate de calcium en oxyde de calcium et dioxyde de carbone. Comme on peut le voir, dans un dosage gravimétrique du calcium basé sur la précipitation sous forme d'oxalate, la nature du composé final que l'on pèse dépend de manière critique de la température de calcination.

La température requise pour déshydrater complètement un précipité peut aller de 100°C à 1000°C.

On appelle **analyse thermogravimétrique** l'enregistrement des courbes de décomposition thermique, et **thermogrammes** les courbes de la masse en fonction de la température.

12B CALCUL DES RÉSULTATS À PARTIR DES DONNÉES GRAVIMÉTRIQUES

On calcule généralement les résultats d'une analyse gravimétrique à partir de deux mesures expérimentales : la masse de l'échantillon et la masse d'un produit de composition connue. Les exemples suivants illustrent comment effectuer ces calculs.

EXEMPLE 12-1

Pour doser le calcium dans un échantillon de 200,0 mL d'une eau minérale, on a précipité le cation sous forme de CaC_2O_4. Le précipité a été filtré, lavé et calciné dans un creuset dont la tare est de 26,6002 g. La masse du creuset avec CaO (56,077 g/mol) étant de 26,7134 g, calculez la concentration de Ca (40,078 g/mol) dans l'eau en g/100 mL d'eau.

Solution

La masse de CaO vaut

$$26{,}7134\ \text{g} - 26{,}6002\ \text{g} = 0{,}1132\ \text{g}$$

Le nombre de moles de Ca dans l'échantillon est égal au nombre de moles de CaO :

$$\text{quantité de Ca} = 0{,}1132\ \text{g CaO} \times \frac{1\ \text{mol CaO}}{56{,}077\ \text{g CaO}} \times \frac{1\ \text{mol Ca}}{\text{mol CaO}}$$

$$= 2{,}0186 \cdot 10^{-3}\ \text{mol Ca}$$

$$\text{concentration de Ca} = \frac{2{,}0186 \cdot 10^{-3}\ \text{mol Ca} \times 40{,}078\ \text{g Ca/mol Ca}}{200\ \text{mL échantillon}} \times 100\ \text{mL}$$

$$= 0{,}04045\ \text{g Ca}/100\ \text{mL}$$

EXEMPLE 12-2

On a analysé un minerai de fer en dissolvant un échantillon de 1,1324 g dans du HCl concentré. La solution obtenue a été diluée avec de l'eau et le fer(III) a été précipité sous forme de $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$ par addition de NH_3. Après avoir été filtré et lavé, le résidu a été calciné à haute température pour donner 0,5394 g de Fe_2O_3 (159,69 g/mol) pur. Calculez (a) le pourcentage de Fe (55,847 g/mol) et (b) le pourcentage de Fe_3O_4 (231,54 g/mol) dans l'échantillon.

Solution

Pour les deux parties de ce problème, on doit calculer le nombre de moles de Fe_2O_3. Donc

$$\text{quantité de } Fe_2O_3 = 0{,}5394 \text{ g } Fe_2O_3 \times \frac{1 \text{ mol } Fe_2O_3}{159{,}69 \text{ g } Fe_2O_3}$$

$$= 3{,}3778 \cdot 10^{-3} \text{ mol } Fe_2O_3$$

(a) Le nombre de moles de Fe est double du nombre de moles de Fe_2O_3, et

$$\text{masse de Fe} = 3{,}3778 \cdot 10^{-3} \text{ mol } Fe_2O_3 \times \frac{2 \text{ mol Fe}}{\text{mol } Fe_2O_3} \times \frac{55{,}847 \text{ g Fe}}{\text{mol Fe}}$$

$$= 0{,}37728 \text{ g Fe}$$

$$\text{pourcentage de Fe} = \frac{0{,}37728 \text{ g Fe}}{1{,}1324 \text{ g échantillon}} \times 100\% = 33{,}32\%$$

(b) Comme le montre l'équation équilibrée suivante, 3 moles de Fe_2O_3 sont chimiquement équivalentes à 2 moles de Fe_3O_4. Ainsi,

$$3Fe_2O_3 \rightarrow 2Fe_3O_4 + \tfrac{1}{2}O_2$$

$$\text{masse de } Fe_3O_4 = 3{,}3778 \cdot 10^{-3} \text{ mol } Fe_2O_3 \times \frac{2 \text{ mol } Fe_3O_4}{3 \text{ mol } Fe_2O_3} \times \frac{231{,}54 \text{ g } Fe_3O_4}{\text{mol } Fe_3O_4}$$

$$= 0{,}52140 \text{ g } Fe_3O_4$$

$$\text{pourcentage de } Fe_3O_4 = \frac{0{,}52140 \text{ g } Fe_3O_4}{1{,}1324 \text{ g échantillon}} \times 100\% = 46{,}04\%$$

On appelle **facteur gravimétrique** la combinaison des facteurs constants d'un calcul gravimétrique. Quand on multiplie la masse de substance pesée par le facteur gravimétrique, le résultat est la masse de substance recherchée.

Notez que l'on peut regrouper tous les facteurs constants de chaque partie de cet exemple, comme les masses molaires et le rapport stœchiométrique, en un seul facteur appelé le **facteur gravimétrique**. Pour la partie (a),

$$\text{facteur gravimétrique} = \frac{1 \text{ mol } Fe_2O_3}{159{,}69 \text{ g } Fe_2O_3} \times \frac{2 \text{ mol Fe}}{\text{mol } Fe_2O_3} \times \frac{55{,}847 \text{ g Fe}}{\text{mol Fe}}$$

$$= 0{,}69944 \frac{\text{g Fe}}{\text{g } Fe_2O_3}$$

Pour la partie (b),

$$\text{facteur gravimétrique} = \frac{1 \text{ mol } Fe_2O_3}{159{,}69 \text{ g } Fe_2O_3} \times \frac{2 \text{ mol } Fe_3O_4}{3 \text{ mol } Fe_2O_3} \times \frac{231{,}54 \text{ g } Fe_3O_4}{\text{mol } Fe_3O_4}$$

$$= 0{,}96662 \frac{\text{g } Fe_3O_4}{\text{g } Fe_2O_3}$$

EXEMPLE 12-3

Un échantillon de 0,2356 g d'un mélange contenant *uniquement* NaCl (58,44 g/mol) et $BaCl_2$ (208,23 g/mol) génère 0,4637 g de AgCl (143,32 g/mol). Calculez le pourcentage des deux composés halogénés dans l'échantillon.

Solution

Si l'on appelle x la masse en grammes de NaCl et y la masse en grammes de $BaCl_2$, la première équation s'écrit

$$x + y = 0{,}2356 \text{ g d'échantillon}$$

Pour obtenir la masse de AgCl provenant de NaCl, on écrit une expression du nombre de moles de AgCl provenant de NaCl, soit

$$\text{quantité de AgCl provenant de NaCl} = x \text{ g NaCl} \times \frac{1 \text{ mol NaCl}}{58{,}44 \text{ g NaCl}} \times \frac{1 \text{ mol AgCl}}{\text{mol NaCl}}$$

$$= 0{,}017111x \text{ mol AgCl}$$

La masse de AgCl correspondante vaut

$$\text{masse de AgCl provenant de NaCl} = 0{,}017111x \text{ mol AgCl} \times \frac{143{,}32 \text{ g AgCl}}{\text{mol AgCl}}$$

$$= 2{,}4524x \text{ g AgCl}$$

En procédant de la même manière, on peut écrire que le nombre de moles de AgCl provenant de $BaCl_2$ est donné par

$$\text{quantité de AgCl provenant de } BaCl_2 = y \text{ g } BaCl_2 \times \frac{1 \text{ mol } BaCl_2}{208{,}23 \text{ g } BaCl_2} \times \frac{2 \text{ mol AgCl}}{\text{mol } BaCl_2}$$

$$= 9{,}605 \cdot 10^{-3} y \text{ mol AgCl}$$

$$\text{masse de AgCl provenant de } BaCl_2 = 9{,}605 \cdot 10^{-3} y \text{ mol AgCl} \times \frac{143{,}32 \text{ g AgCl}}{\text{mol AgCl}}$$

$$= 1{,}3766y \text{ g AgCl}$$

Puisque 0,4637 g de AgCl provient de deux composés, on peut écrire

$$2{,}4524x \text{ g AgCl} + 1{,}3766y \text{ g AgCl} = 0{,}4637 \text{ g AgCl, ou en simplifiant}$$

$$2{,}4524x + 1{,}3766y = 0{,}4637$$

La première équation peut aussi s'écrire

$$y = 0{,}2356 - x$$

Cette relation introduite dans l'équation précédente conduit à

$$2{,}4524x + 1{,}3766(0{,}2356 - x) = 0{,}4637$$

ce qui donne

$$1{,}0758x = 0{,}13942$$

$$x = \text{masse de NaCl} = 0{,}12960 \text{ g NaCl}$$

$$\text{pourcentage de NaCl} = \frac{0{,}12960 \text{ g NaCl}}{0{,}2356 \text{ g échantillon}} \times 100\% = 55{,}01\%$$

$$\text{pourcentage de } BaCl_2 = 100{,}00\% - 55{,}01\% = 44{,}99\%$$

Résumé de la feuille de calcul Dans quelques problèmes de chimie, il faut résoudre simultanément deux ou plusieurs équations pour obtenir le résultat désiré. L'exemple 12-3 est un problème de ce type. Dans le chapitre 6 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*, 2e éd., on explore la méthode des déterminants et la méthode d'inversion des matrices pour résoudre ces équations. On étend la méthode des matrices pour résoudre un système de 4 équations à 4 inconnues. On utilise la méthode des matrices pour confirmer les résultats de l'exemple 12-3.

Les méthodes gravimétriques ne requièrent ni étalon, ni étalonnage (contrairement à toutes les autres méthodes analytiques à l'exception de la coulométrie) car les résultats sont calculés directement à partir des données expérimentales et des masses molaires. Dès lors, s'il ne faut analyser qu'un ou deux échantillons, une technique gravimétrique est la méthode à préférer car elle demande moins de temps et de peine qu'une procédure qui requiert la préparation d'étalons et un étalonnage.

12C APPLICATIONS DES MÉTHODES GRAVIMÉTRIQUES

On a développé des méthodes gravimétriques pour la plupart des anions et des cations inorganiques, ainsi que pour des entités électriquement neutres comme l'eau, le dioxyde de soufre, le dioxyde de carbone et l'iode. Un grand nombre de substances organiques peuvent aussi être facilement dosées par gravimétrie, comme par exemple le lactose dans les produits laitiers, les salicylates dans les préparations pharmaceutiques, la phénolphtaléine dans les laxatifs, la nicotine dans les pesticides, le cholestérol dans les céréales et le benzaldéhyde dans les extraits d'amande. En fait, les méthodes gravimétriques sont parmi celles qui couvrent le plus large éventail des procédures analytiques.

12C-1 Réactifs précipitants inorganiques

Le **tableau 12-2** dresse une liste de réactifs précipitants inorganiques courants. Généralement, ces réactifs forment avec l'analyte des sels ou des oxydes hydratés très peu solubles. Comme le montre le tableau, peu de réactifs inorganiques sont sélectifs.

TABLEAU 12-2

Quelques réactifs précipitants inorganiques

Réactif précipitant	Élément précipité*
$NH_3(aq)$	**Be** (BeO), **Al** (Al_2O_3), **Sc** (Sc_2O_3), Cr (Cr_2O_3)†, **Fe** (Fe_2O_3), Ga (Ga_2O_3), Zr (ZrO_2), **In** (In_2O_3), Sn (SnO_2), U (U_3O_8)
H_2S	Cu (CuO)†, **Zn** (ZnO ou $ZnSO_4$), **Ge** (GeO_2), As (As_2O_3 ou As_2O_5), Mo (MoO_3), Sn (SnO_2)†, Sb (Sb_2O_3 ou Sb_2O_5), Bi (Bi_2S_3)
$(NH_4)_2S$	Hg (HgS), Co (Co_3O_4)
$(NH_4)_2HPO_4$	**Mg** ($Mg_2P_2O_7$), Al ($AlPO_4$), Mn ($Mn_2P_2O_7$), Zn ($Zn_2P_2O_7$), Zr ($Zr_2P_2O_7$), Cd ($Cd_2P_2O_7$), Bi ($BiPO_4$)
H_2SO_4	Li, Mn, **Sr, Cd, Pb, Ba** (tous sous forme de sulfates)
H_2PtCl_6	K (K_2PtCl_6 ou Pt), Rb (Rb_2PtCl_6), Cs (Cs_2PtCl_6)

$H_2C_2O_4$	Ca (CaO), Sr (SrO), **Th** (ThO_2)
$(NH_4)_2MoO_4$	Cd ($CdMoO_4$)†, Pb ($\underline{PbMoO_4}$)
HCl	**Ag** ($AgCl$), Hg (Hg_2Cl_2), Na (sous forme de NaCl dans le butanol), Si (SiO_2)
$AgNO_3$	**Cl** ($AgCl$), Br ($\underline{AgBr}$), I ($\underline{AgI}$)
$(NH_4)_2CO_3$	**Bi** (Bi_2O_3)
NH_4SCN	Cu [$Cu_2(SCN)_2$]
$NaHCO_3$	Ru, Os, Ir (précipités sous forme d'oxydes hydratés, réduits par H_2 à l'état métallique)
HNO_3	Sn (SnO_2)
H_5IO_6	Hg [$Hg_5(IO_6)_2$]
NaCl, $Pb(NO_3)_2$	F ($PbClF$)
$BaCl_2$	**SO_4^{2-}** ($BaSO_4$)
$MgCl_2$, NH_4Cl	**PO_4^{3-}** ($Mg_2P_2O_7$)

* Les caractères gras indiquent que l'analyse gravimétrique est la méthode préférée pour doser l'élément ou l'ion. La forme pesée est indiquée entre parenthèses.
† Une dague indique que la méthode gravimétrique est rarement utilisée. On a souligné la méthode gravimétrique la plus fiable.
Source : tiré de W. F. Hillebrand, G. E. F. Lundell, H. A. Bright et J. I. Hoffman, *Applied Inorganic Analysis*. New York : Wiley, 1953. Reproduit avec l'autorisation du patrimoine de l'auteur Lundell.

12C-2 Réactifs réducteurs

Le **tableau 12-3** présente plusieurs réactifs qui réduisent un analyte sous sa forme élémentaire qui peut être pesée.

12C-3 Réactifs précipitants organiques

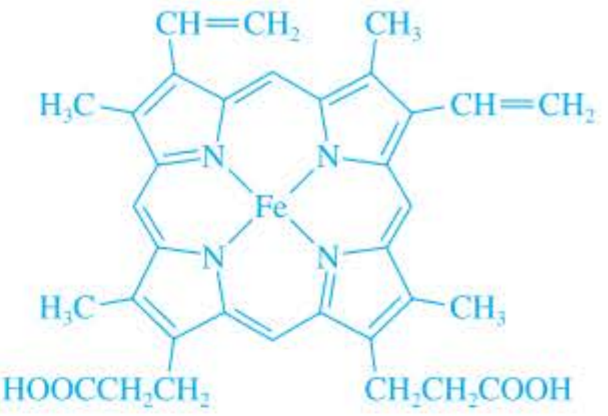
On a conçu de nombreux réactifs organiques pour le dosage gravimétrique d'espèces inorganiques. Certains de ces réactifs sont beaucoup plus sélectifs que la plupart des réactifs inorganiques du tableau 12-2. Il y a deux types de réactifs organiques : les uns forment des produits non ioniques, très peu solubles, appelés **composés de coordination**, les autres forment des produits dans lesquels la liaison entre l'espèce inorganique et le réactif est essentiellement ionique.

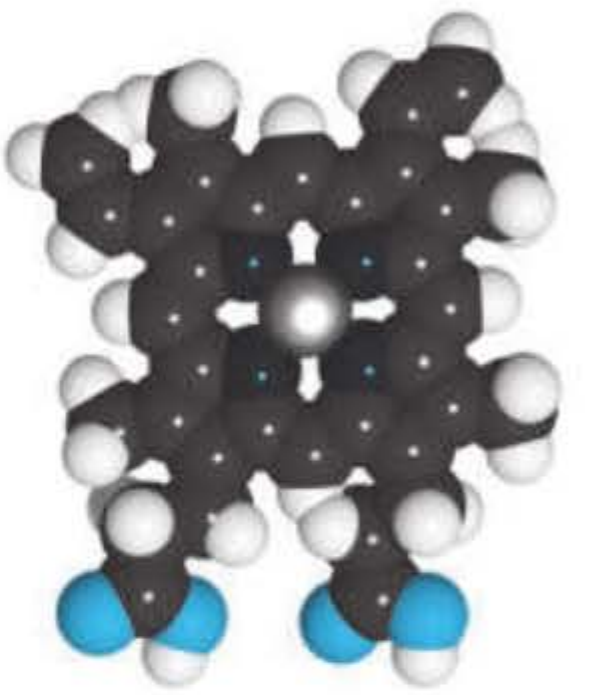
En général, les réactifs organiques qui forment des composés de coordination très peu solubles contiennent au moins deux groupements fonctionnels. Chacun de ces groupements est capable de se lier à un cation par mise en commun d'une paire d'électrons. La position des groupements fonctionnels dans la molécule est telle qu'il se forme des cycles à cinq ou à six au cours de la réaction. Les réactifs qui forment ce type de composés sont appelés des **agents chélatants**, et leurs produits des **chélates** (voir chapitre 17).

Les chélates métalliques sont relativement non polaires et, par conséquent, leur solubilité est faible dans l'eau mais très élevée dans les liquides organiques. Ces composés ont généralement des densités faibles et sont souvent vivement colorés. Comme les composés de coordination sont hydrophobes, il est facile de les débarrasser de toute humidité à température peu élevée. Deux réactifs chélatants largement utilisés sont décrits dans les paragraphes suivants.

L'hydroxy-8-quinoléine (oxine)

Environ deux douzaines de cations forment des chélates peu solubles avec l'hydroxy-8-quinoléine. La structure de l'hydroxy-8-quinoléate de magnésium est typique de ces chélates.





Les chélates sont des composés organométalliques cycliques dans lesquels le métal est intégré à un ou plusieurs cycles à cinq ou six atomes. Le chélate représenté ci-dessus est le groupement hème, qui constitue une partie de l'hémoglobine, la molécule qui transporte l'oxygène dans le sang humain. Notez que l'hémoglobine contient quatre cycles à six atomes formés autour de Fe^{2+}.

TABLEAU 12-3

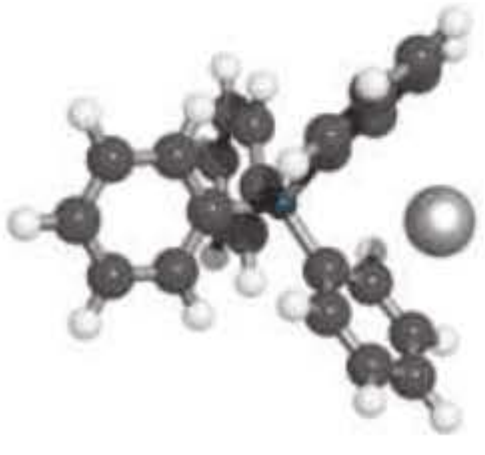
Quelques réducteurs employés en gravimétrie

Réactif réducteur	Analyte
SO_2	Se, Au
$SO_2 + H_2NOH$	Te
H_2NOH	Se
$H_2C_2O_4$	Au
H_2	Re, Ir
HCOOH	Pt
$NaNO_2$	Au
$SnCl_2$	Hg
Réduction par électrolyse	Co, Ni, Cu, Zn, Ag, In, Sn, Sb, Cd, Re, Bi

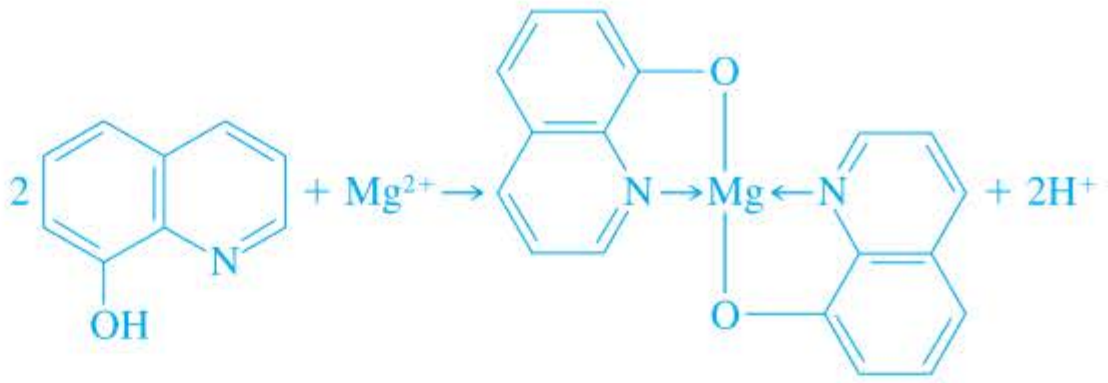
Complexe du magnésium avec l'hydroxy-8-quinoléine.

Le complexe diméthylglyoxime-nickel présente un aspect spectaculaire, caractérisé par une belle couleur rouge vif, comme on le voit sur la planche en couleur 7.

Tétraphénylborate de sodium.



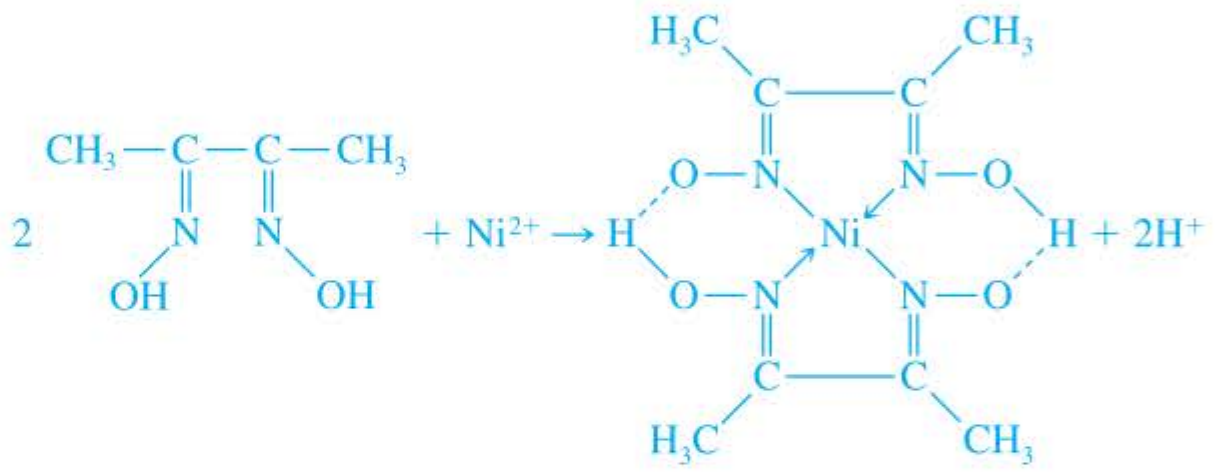
Modèle moléculaire du tétraphénylborate de sodium.



La solubilité des hydroxy-8-quinoléates métalliques varie énormément d'un cation à l'autre et dépend du pH parce que l'hydroxy-8-quinoléine est toujours déprotonée pendant la réaction de chélation. C'est pourquoi on peut obtenir un degré de sélectivité remarquable en agissant sur le pH lors de l'utilisation de l'hydroxy-8-quinoléine.

La diméthylglyoxime

La diméthylglyoxime est un réactif précipitant organique dont la spécificité reste inégalée. Il ne précipite que le nickel(II) en milieu légèrement alcalin. La réaction s'écrit



Ce précipité est tellement floconneux qu'on ne peut le manipuler facilement qu'en petites quantités. Il a aussi une tendance exaspérante à grimper le long des parois des récipients pendant la filtration et le lavage. Le solide est facilement séché à 110°C et est composé de $C_8H_{14}N_4NiO_4$.

Le tétraphénylborate de sodium

Le tétraphénylborate de sodium, $(C_6H_5)_4B^-Na^+$, constitue l'exemple-type d'un réactif précipitant organique qui forme des précipités à caractère ionique. En présence d'un acide minéral et à froid, c'est un réactif précipitant quasi spécifique des ions potassium et ammonium. La composition des précipités est stœchiométrique, avec une mole d'ions potassium ou ammonium par mole d'ion tétraphénylborate. On filtre aisément ces composés ioniques et on les amène à masse constante entre 105 et 120°C. Seuls le mercure(II), le rubidium et le césium interfèrent et doivent être séparés par un traitement préalable.

12C-4 Analyse des groupements fonctionnels organiques

Plusieurs réactifs réagissent sélectivement avec certains groupements fonctionnels organiques et peuvent donc être utilisés pour doser la plupart des composés qui contiennent ces groupements. Une liste de réactifs gravimétriques de groupements fonctionnels est donnée dans le **tableau 12-4**. On peut aussi utiliser beaucoup des réactions citées pour des dosages volumétriques et spectrophotométriques.

TABLEAU 12-4

Méthodes gravimétriques pour les groupements fonctionnels organiques

Groupement fonctionnel	Base de la méthode	Réaction et produit pesé*
Carbonyle	Masse de précipité avec la dinitro-2,4-phénylhydrazine	$RCHO + H_2NNHC_6H_3(NO_2)_2 \rightarrow$ $\underline{R{-}CH{=}NNHC_6H_3(NO_2)_2(s)} + H_2O$ (RCOR′ réagit de même)
Carbonyle aromatique	Masse de CO_2 formé à 230°C dans la quinoléine ; CO_2 distillé, absorbé et pesé	$ArCHO \xrightarrow[CuCO_3]{230°C} Ar + \underline{CO_2(g)}$
Méthoxyle et éthoxyle	Masse de AgI formé après distillation et décomposition de CH_3I ou C_2H_5I	$\left.\begin{array}{l} ROCH_3 + HI \rightarrow ROH + CH_3I \\ RCOOCH_3 + HI \rightarrow RCOOH + CH_3I \\ ROC_2H_5 + HI \rightarrow ROH + C_2H_5I \end{array}\right\} CH_3I + Ag^+ + H_2O \rightarrow \underline{AgI(s)} + CH_3OH$
Nitro aromatique	Diminution de masse de Sn	$RNO_2 + \frac{3}{2}\,\underline{Sn(s)} + 6\,H^+ \rightarrow RNH_2 + \frac{3}{2}\,Sn^{4+} + 2\,H_2O$
Azo	Diminution de masse de Cu	$RN{=}NR' + 2\,\underline{Cu(s)} + 4\,H^+ \rightarrow RNH_2 + R'NH_2 + 2\,Cu^{2+}$
Phosphate	Masse de sel de Ba	$ROP(OH)_2 + Ba^{2+} \rightarrow \underline{ROPO_2Ba(s)} + 2H^+$
Acide sulfamique	Masse de $BaSO_4$ après oxydation par HNO_2	$RNHSO_3H + HNO_2 + Ba^{2+} \rightarrow ROH + \underline{BaSO_4(s)} + N_2 + 2H^+$
Acide sulfinique	Masse de Fe_2O_3 après calcination du sulfinate de Fe(III)	$3ROSOH + Fe^{3+} \rightarrow (ROSO)_3Fe(s) + 3H^+$ $(ROSO)_3Fe \xrightarrow[O_2]{} CO_2 + H_2O + SO_2 + \underline{Fe_2O_3(s)}$

* La substance pesée est soulignée.

12C-5 Gravimétrie par volatilisation

Les deux méthodes gravimétriques les plus communes basées sur la volatilisation permettent de doser l'eau et le dioxyde de carbone. L'eau se vaporise quantitativement de nombreux matériaux par chauffage. Dans un dosage direct, la vapeur d'eau est recueillie sur un desséchant solide, et sa masse est déterminée à partir de l'augmentation de masse du desséchant. Dans la méthode indirecte, la quantité d'eau est déterminée à partir de la perte de masse de l'échantillon pendant le chauffage, ce qui est moins satisfaisant car il faut supposer que l'eau est le seul composant volatilisé. Toutefois, cette hypothèse peut poser question si l'un des composants du précipité est volatil. Néanmoins, la méthode indirecte est souvent utilisée pour doser l'eau dans divers produits commerciaux. Par exemple, on trouve sur le marché un appareil semi-automatique pour le dosage de l'humidité dans les céréales. Il est constitué d'une balance à plateau sur laquelle un échantillon de 10 g est chauffé par une lampe infrarouge. Le pourcentage d'humidité s'affiche automatiquement.

Plusieurs fabricants proposent des appareils automatiques pour le dosage de routine de l'eau dans divers produits agricoles et commerciaux.

Un exemple de méthode gravimétrique par volatilisation du dioxyde de carbone est le dosage de l'hydrogénocarbonate de sodium dans des comprimés antiacides. On pèse un échantillon de comprimés finement broyés et on le traite par de l'acide sulfurique dilué pour décomposer l'hydrogénocarbonate de sodium en dioxyde de carbone :

$$NaHCO_3(aq) + H_2SO_4(aq) \rightarrow CO_2(g) + H_2O(l) + NaHSO_4(aq)$$

Comme le montre la **figure 12-8**, cette réaction s'effectue dans un flacon connecté d'abord à un tube contenant du $CaSO_4$ qui enlève la vapeur d'eau de la première réaction pour produire un courant de CO_2 pur dans l'azote. Ces gaz passent ensuite à travers un tube d'absorption taré contenant l'absorbant Ascarite II[8] qui est constitué d'un silicate non fibreux recouvert d'hydroxyde de sodium. Ce matériau fixe le dioxyde de carbone par la réaction

$$2NaOH + CO_2 \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O$$

[8]Thomas Scientific, Swedesboro, NJ.

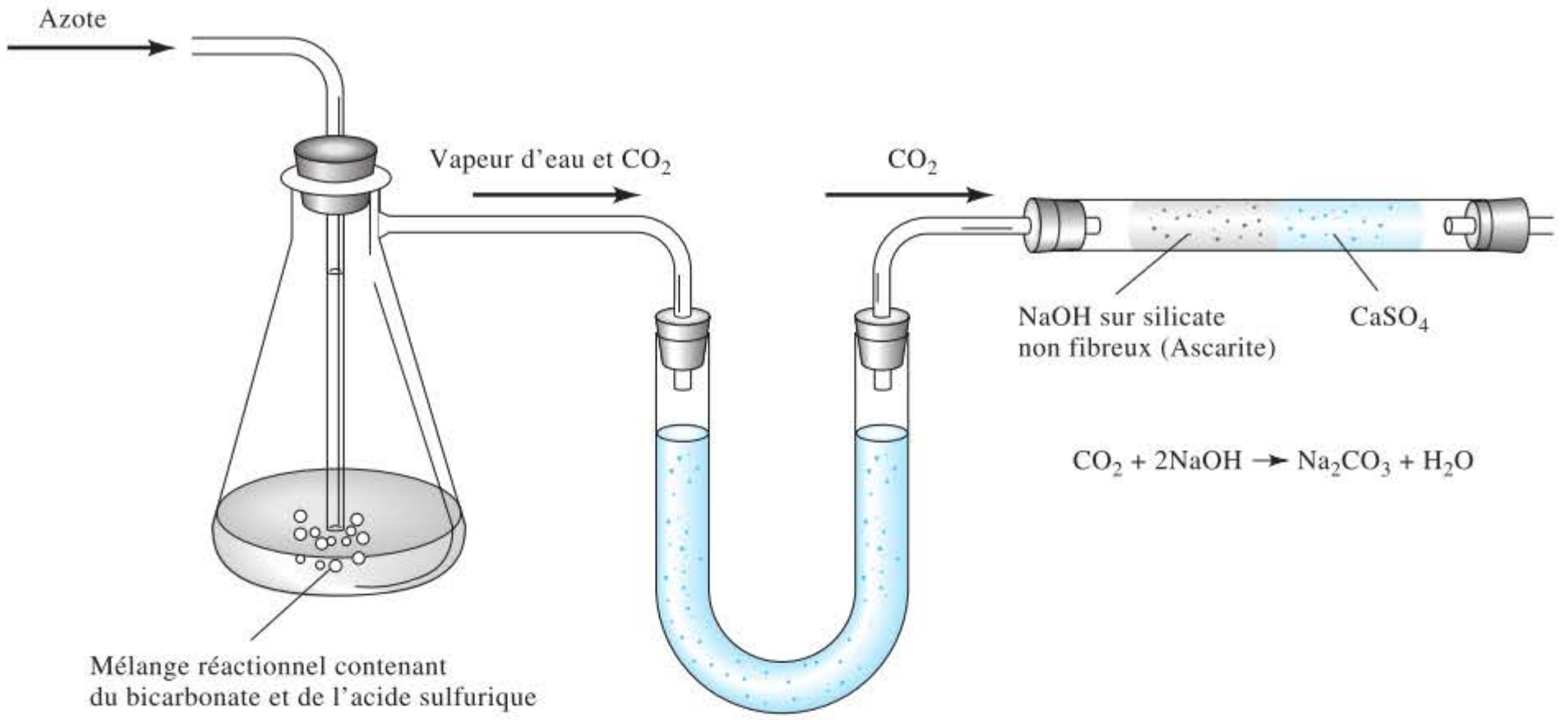


Figure 12-8 Appareil pour la détermination de la teneur en hydrogénocarbonate de sodium dans des comprimés antiacides par une technique de volatilisation gravimétrique.

Le tube d'absorption doit également contenir un desséchant comme $CaSO_4$ pour éviter de perdre l'eau produite par cette dernière réaction.

Les sulfures et les sulfites peuvent aussi être dosés par volatilisation. Le sulfure d'hydrogène ou le dioxyde de soufre produits par acidification de l'échantillon sont récoltés sur un absorbant adéquat.

Enfin, la méthode classique de dosage du carbone et de l'hydrogène dans les composés organiques est une procédure gravimétrique par volatilisation dans laquelle les produits de combustion (H_2O et CO_2) sont recueillis sélectivement sur des absorbants préalablement pesés. L'augmentation de masse constitue le paramètre analytique.

SUR LE WEB

Si vous avez accès en ligne aux revues de l'*American Chemical Society*, recherchez un des articles sur l'analyse classique de C. M. Beck.[9] Vous pouvez situer ces articles en utilisant leur DOI (*digital object identifier*) sur le site des DOI : **http://www.doi.org/**. Beck s'attache à la renaissance de l'analyse classique. Quelle définition Beck donne-t-il d'une analyse classique ? Pourquoi Beck assure-t-il que l'analyse classique devrait être valorisée en cette époque d'instrumentation automatisée, informatisée ? Quelle solution propose-t-il au problème du nombre de plus en plus réduit d'analystes classiques qualifiés ? Citez trois raisons pour lesquelles, selon Beck, il faut conserver un équipement d'analyse classique.

[9]C. M. Beck, *Anal. Chem.*, **1994**, *66*(4), 224A-239A, **DOI**: 10.1021/ac00076a001 ; C. M. Beck, *Anal. Chem.*, **1991**, *63*(20), 993A-1003A, **DOI**: 10.1021/ac00020a002 ; C. M. Beck, *Metrologia*, **1997**, *34*(1), 19-30, **DOI**: 10.1088/0026-1394/34/1/4.

QUESTIONS ET PROBLÈMES

12-1. Expliquez la différence entre
- *(a) un précipité colloïdal et un précipité cristallin.
- (b) une gravimétrie par précipitation et une gravimétrie par volatilisation.
- *(c) la précipitation et la coprécipitation.
- (d) la peptisation et la coagulation d'un colloïde.
- *(e) l'occlusion et la formation de cristaux mixtes.
- (f) la nucléation et la croissance particulaire.

12-2. Définissez
- *(a) le mûrissement.
- (b) l'adsorption.
- *(c) la reprécipitation.
- (d) la précipitation homogène.
- *(e) la couche de contre-ions.
- (f) la solution mère.
- *(g) la sursaturation.

***12-3.** Quelles sont les caractéristiques structurales d'un agent chélatant ?

12-4. Comment la sursaturation relative peut-elle être contrôlée lors de la formation d'un précipité ?

***12-5.** Une solution aqueuse contient $NaNO_3$ et KBr. L'ion bromure est précipité sous forme de AgBr par addition de $AgNO_3$. Après addition d'un excès de réactif précipitant,
- (a) quelle est la charge à la surface des particules colloïdales coagulées ?
- (b) quelle est l'origine de cette charge ?
- (c) quels ions constituent la couche des contre-ions ?

12-6. Suggérez une méthode de précipitation homogène de Ni^{2+} sous forme de NiS.

***12-7.** Qu'est-ce que la peptisation et comment peut-on l'éviter ?

12-8. Suggérez une méthode de précipitation pour séparer K^+ de Na^+ et Li^+.

***12-9.** Écrivez une équation montrant comment la masse de substance recherchée peut être transformée en masse de substance pesée dans la colonne de droite.

Recherché	Pesé	Recherché	Pesé
*(a) SO_2	$BaSO_4$	(f) $MnCl_2$	Mn_3O_4
(b) Mg	$Mg_2P_2O_7$	(g) Pb_3O_4	PbO_2
*(c) In	In_2O_3	(h) $U_2P_2O_{11}$	P_2O_5
(d) K	K_2PtCl_6	*(i) $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	B_2O_3
*(e) CuO	$Cu_2(SCN)_2$	(j) Na_2O	†

† $NaZn(UO_2)_3(C_2H_3O_2)_9 \cdot 6H_2O$

***12-10.** Lorsqu'on traite 0,2500 g d'un échantillon de chlorure de potassium impur par un excès de $AgNO_3$, il se forme 0,2912 g de AgCl. Calculez le pourcentage de KCl dans l'échantillon.

12-11. L'aluminium présent dans un échantillon de 1,200 g de sulfate d'aluminium ammonium impur a été précipité par une solution d'ammoniaque sous forme de l'hydrate $Al_2O_3 \cdot xH_2O$. Le précipité a été filtré et calciné à 1000°C pour donner 0,2001 g de Al_2O_3 anhydre. Exprimez le résultat de cette analyse en termes de
- (a) % $NH_4Al(SO_4)_2$
- (b) % Al_2O_3
- (c) % Al

***12-12.** Quelle masse de $Cu(IO_3)_2$ peut-on former à partir de 0,650 g de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$?

12-13. Quelle masse de KIO_3 est nécessaire pour transformer 0,2750 g de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ en $Cu(IO_3)_2$?

***12-14.** Quelle masse de AgI peut-on produire à partir d'un échantillon de 0,512 g qui titre 20,1% de AlI_3 ?

12-15. Les précipités utilisés dans le dosage gravimétrique de l'uranium sont $Na_2U_2O_7$ (634,0 g/mol), $(UO_2)_2P_2O_7$ (714,0 g/mol) et $V_2O_5 \cdot 2UO_3$ (753,9 g/mol). Laquelle de ces formes de pesage fournit la plus grande masse de précipité pour une quantité donnée d'uranium ?

12-16. Un échantillon de 0,8102 g de $Al_2(CO_3)_3$ impur a été décomposé par HCl ; le CO_2 libéré, recueilli sur oxyde de calcium, pèse 0,0515 g. Calculez le pourcentage d'aluminium dans l'échantillon.

12-17. Par distillation, on a extrait le sulfure d'hydrogène d'un échantillon de 80,0 g de pétrole brut et on l'a recueilli dans une solution de $CdCl_2$. Le précipité de CdS a été ensuite filtré, lavé et calciné en $CdSO_4$. Calculez le pourcentage de H_2S dans l'échantillon, sachant qu'on a obtenu 0,125 g de $CdSO_4$.

***12-18.** On a fait brûler dans un courant d'oxygène un échantillon de 0,2121 g d'un composé organique et on a recueilli le CO_2 formé dans une solution d'hydroxyde de baryum. Calculez le pourcentage de carbone dans l'échantillon, sachant qu'il s'est formé 0,6006 g de $BaCO_3$.

12-19. Un échantillon de 7,000 g d'un pesticide a été décomposé par du sodium métallique dans l'alcool, et l'ion chlorure libéré a été précipité sous forme de AgCl. Exprimez les résultats de cette analyse en termes de pourcentage en DDT ($C_{14}H_9Cl_5$) basé sur la récupération de 0,2513 g de AgCl.

***12-20.** Le mercure d'un échantillon de 1,0451 g a été précipité par un excès d'acide paraperiodique H_5IO_6 :

$$5Hg^{2+} + 2H_5IO_6 \rightarrow Hg_5(IO_6)_2 + 10H^+$$

Le précipité a été filtré, lavé de l'agent précipitant, séché et pesé pour donner 0,5718 g. Calculez le pourcentage de Hg_2Cl_2 dans l'échantillon.

12-21. L'iodure présent dans un échantillon contenant également du chlorure a été transformé en iodate après traitement par un excès de brome :

$$3H_2O + 3Br_2 + I^- \rightarrow 6Br^- + IO_3^- + 6H^+$$

On a chassé par ébullition le brome en excès, puis on a ajouté un excès d'ions baryum pour précipiter l'iodate :

$$Ba^{2+} + 2IO_3^- \rightarrow Ba(IO_3)_2$$

Lors de l'analyse d'un échantillon de 1,59 g, on a recueilli 0,0538 g d'iodate de baryum. Exprimez les résultats de cette analyse en pourcentage en iodure de potassium.

***12-22.** On peut doser l'azote ammoniacal en traitant l'échantillon par de l'acide chloroplatinique pour former du chloroplatinate d'ammonium très peu soluble :

$$H_2PtCl_6 + 2NH_4^+ \rightarrow (NH_4)_2PtCl_6 + 2H^+$$

Lors de la calcination, le précipité se décompose en platine métallique et en produits gazeux :

$$(NH_4)_2PtCl_6 \rightarrow Pt(s) + 2Cl_2(g) + 2NH_3(g) + 2HCl(g)$$

Calculez le pourcentage d'ammoniac dans un échantillon de 0,2115 g qui laisse un résidu de 0,4693 g de platine.

12-23. On ajoute 0,6447 g de dioxyde de manganèse à une solution acide dans laquelle on a dissous 1,1402 g d'un échantillon contenant du chlorure. On observe un dégagement de chlore selon la réaction :

$$MnO_2(s) + 2Cl^- + 4H^+ \rightarrow Mn^{2+} + Cl_2(g) + 2H_2O$$

À la fin de la réaction, le MnO_2 en excès a été filtré, lavé et pesé, et on en a récupéré 0,3521 g. Exprimez les résultats de cette analyse en termes de pourcentage en chlorure d'aluminium.

***12-24.** On doit analyser une série d'échantillons de sulfate par précipitation sous forme de $BaSO_4$. Sachant que la teneur en sulfate dans ces échantillons est comprise entre 20% et 55%, quelle masse minimale d'échantillon faut-il prendre pour que les masses de précipité soient toutes supérieures à 0,200 g ? À quelle masse maximale de précipité peut-on s'attendre ?

12-25. L'addition de diméthylglyoxime, $H_2C_4H_6O_2N_2$, à une solution qui contient des ions nickel(II) donne naissance à un précipité :

$$Ni^{2+} + 2H_2C_4H_6O_2N_2 \rightarrow 2H^+ + Ni(HC_4H_6O_2N_2)_2(s)$$

Le produit formé est un précipité floconneux difficile à manipuler en quantité supérieure à 175 mg. La quantité de nickel dans un type d'alliage à magnétisation permanente se situe entre 24 et 35%. Calculez la taille d'échantillon à ne pas dépasser lors de l'analyse de la teneur en nickel de ces alliages.

***12-26.** L'efficacité d'un certain catalyseur dépend fortement de sa teneur en zirconium. Le matériau de base pour cette préparation est fourni en lots qui titrent de 68 à 84% en $ZrCl_4$. On peut effectuer des analyses de routine basées sur la précipitation de AgCl, car il a été établi que $ZrCl_4$ est la seule source d'ions chlorure dans l'échantillon.

(a) Quelle masse d'échantillon faut-il prendre pour être sûr que le précipité de AgCl pèse au moins 0,400 g ?

(b) Pour cette masse d'échantillon, à quelle masse maximale de AgCl peut-on s'attendre lors de cette analyse ?

(c) Pour simplifier les calculs, quelle masse d'échantillon faut-il prendre pour que le pourcentage de $ZrCl_4$ excède de 100 fois la masse de AgCl produit ?

12-27. Un échantillon de 0,8720 g d'un mélange constitué seulement de bromure de sodium et de bromure de potassium produit 1,505 g de bromure d'argent. Quel est le pourcentage des deux sels dans l'échantillon ?

***12-28.** À partir d'un échantillon de 0,6407 g contenant des ions chlorure et iodure, on a obtenu un précipité d'halogénure d'argent pesant 0,4430 g. Ce précipité a ensuite été vivement chauffé dans un courant de Cl_2 gazeux pour transformer AgI en AgCl ; à la fin de ce traitement, le précipité pesait 0,3181 g. Calculez le pourcentage en chlorure et en iodure de l'échantillon.

12-29. Le phosphore contenu dans un échantillon de 0,2091 g a été précipité sous forme de $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$ très peu soluble. Ce précipité a été filtré, lavé et ensuite redissous dans de l'acide. En traitant la solution résultante par un excès de Pb^{2+}, on a obtenu 0,2922 g de $PbMoO_4$. Exprimez les résultats de cette analyse en termes de pourcentage en P_2O_5.

***12-30.** Quelle masse de CO_2 pourrait-on former à partir d'un échantillon de 2,300 g qui a une fraction massique de 38,0% en $MgCO_3$ et 42,0% en K_2CO_3 ?

12-31. On a préparé 500 mL de solution en dissolvant dans l'eau un échantillon de 6,881 g contenant du chlorure de magnésium et du chlorure de sodium. L'analyse de la teneur en chlorure a conduit à la formation de 0,5923 g de AgCl pour un prélèvement de 50,0 mL. Le magnésium d'un second prélèvement de 50,0 mL a été précipité sous forme de $MgNH_4PO_4$; après calcination, on a récupéré 0,1796 g de $Mg_2P_2O_7$. Calculez le pourcentage en $MgCl_6 \cdot 6H_2O$ et en NaCl dans l'échantillon.

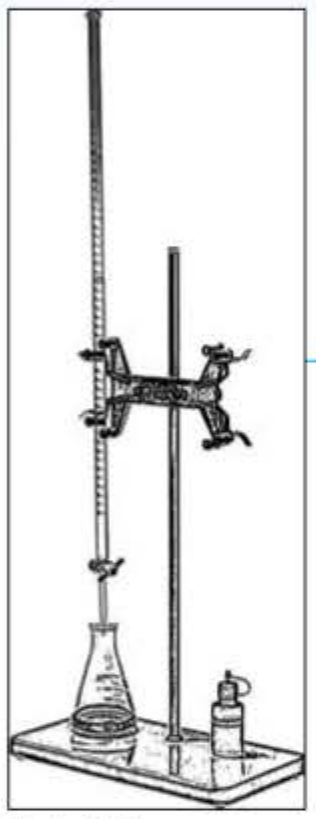
*12-32. On mélange 50,0 mL de solution contenant 0,200 g de $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ avec 50,0 mL de solution contenant 0,300 g de $NaIO_3$. Considérez que la solubilité de $Ba(IO_3)_2$ dans l'eau est négligeable et calculez
(a) la masse de $Ba(IO_3)_2$ précipité.
(b) la masse du réactif en excès qui reste en solution.

12-33. Quand on mélange 100,0 mL de solution contenant 0,500 g de $AgNO_3$ avec 100,0 mL de solution contenant 0,300 g de K_2CrO_4, il se forme un précipité rouge vif de Ag_2CrO_4.
(a) Calculez la masse de précipité en supposant que la solubilité de Ag_2CrO_4 est négligeable.
(b) Calculez la masse du réactif en excès qui reste en solution.

12-34. **Problème-défi.** Des calculs se forment dans le système urinaire lorsque certains composés chimiques deviennent trop concentrés. Les calculs rénaux les plus courants sont formés de calcium et d'oxalate. On sait que le magnésium inhibe leur formation.
(a) La solubilité de l'oxalate de calcium (CaC_2O_4) dans l'urine vaut $9 \cdot 10^{-5}$ M. Que vaut le produit de solubilité K_s de CaC_2O_4 dans l'urine ?
(b) La solubilité de l'oxalate de magnésium (MgC_2O_4) dans l'urine vaut 0,0093 M. Que vaut le produit de solubilité K_s de MgC_2O_4 dans l'urine ?
(c) La concentration du calcium dans l'urine vaut approximativement 5 mM. Quelle concentration maximum d'oxalate peut être tolérée sans précipitation de CaC_2O_4 ?
(d) Le pH de l'urine du Sujet A est de 5,9. Quelle fraction de l'oxalate total c_T est présente sous forme d'ion oxalate à pH 5,9 ? Les valeurs de K_a de l'acide oxalique dans l'urine sont les mêmes que dans l'eau. *Conseil* : Calculez le rapport $[C_2O_4^{2-}]/c_T$ à pH 5,9.
(e) Si la concentration totale en oxalate dans l'urine du Sujet A valait 15,0 mM, se formerait-il un précipité d'oxalate de calcium ?
(f) En fait, le Sujet A ne présente pas de cristaux d'oxalate de calcium dans son urine. Donnez une explication plausible pour cette observation.
(g) Pourquoi le magnésium inhiberait-il la formation de cristaux de CaC_2O_4 ?
(h) Pourquoi conseille-t-on aux patients souffrant de calculs rénaux de CaC_2O_4 de boire de grandes quantités d'eau ?
(i) On a précipité le calcium et le magnésium d'un échantillon d'urine sous forme d'oxalates. On a obtenu un précipité mixte de CaC_2O_4 et de MgC_2O_4 que l'on a analysé par une méthode thermogravimétrique. On a chauffé le mélange précipité pour former $CaCO_3$ et MgO. Ce deuxième mélange pesait 0,0433 g. Après calcination pour former CaO et MgO, le solide résultant pesait 0,0285 g. Quelle était la masse de Ca dans l'échantillon initial ?

CHAPITRE 13

Les titrages en chimie analytique



Charles D. Winters

Les titrages sont largement utilisés en chimie analytique pour doser des acides, des bases, des oxydants, des réducteurs, des ions métalliques, des protéines et beaucoup d'autres espèces. Les titrages sont basés sur une réaction entre un analyte et un réactif étalon appelé le titrant. La stœchiométrie de la réaction est connue et reproductible. On détermine le volume, ou la masse, de titrant nécessaire pour que la réaction avec l'analyte soit complète et on l'utilise pour obtenir la quantité d'analyte. Cette figure montre un titrage basé sur le volume dans lequel la solution étalon est ajoutée à l'aide d'une burette et où la réaction se produit dans une fiole conique. Dans quelques titrages, appelés titrages coulométriques, on obtient la charge nécessaire pour consommer complètement l'analyte. Dans chaque titrage, le point d'équivalence chimique, appelé le point de fin de titrage, se signale par un changement de couleur d'un indicateur ou une variation de la réponse d'un appareil. Ce chapitre présente le principe de titrage et les calculs qui déterminent la quantité d'inconnu. On introduit aussi les courbes de titrage qui montrent l'évolution d'un titrage. Ces courbes seront utilisées dans plusieurs des chapitres suivants.

Les **méthodes de titrage** sont basées sur la détermination de la quantité d'un réactif de concentration connue qui est nécessaire pour réagir complètement avec l'analyte. Le réactif peut être une solution étalon d'un produit chimique ou un courant électrique de grandeur connue.

Dans les **titrages volumétriques**, la quantité mesurée est le volume de réactif étalon.

Dans les **titrages coulométriques**, la quantité mesurée est la charge (en coulombs) nécessaire pour mener à terme une réaction avec l'analyte.

Les méthodes de titrage, aussi appelées méthodes titrimétriques, comprennent un groupe important de procédures quantitatives basées sur la mesure de la quantité d'un réactif de concentration connue qui est consommée par l'analyte. Dans les ***titrages volumétriques****, on mesure le volume d'une solution de concentration connue nécessaire pour que la réaction avec l'analyte soit complète. Dans les* ***titrages gravimétriques****, on mesure la masse de réactif au lieu de son volume. Dans les* ***titrages coulométriques****, le « réactif » est un courant électrique continu d'intensité constante et connue qui consomme l'analyte. Pour ce titrage, on mesure le temps nécessaire (et donc la charge totale) pour mener à terme la réaction électrochimique (voir paragraphe 22D-5).*

Ce chapitre présente les principes qui s'appliquent à tous les types de titrage. Les chapitres 14, 15 et 16 sont consacrés aux divers types de titrages par neutralisation au cours desquels l'analyte et le titrant subissent une réaction acido-basique. Le chapitre 17 donne des informations sur les titrages où la réaction analytique implique la formation d'un complexe ou la formation d'un précipité. Ces méthodes sont particulièrement importantes pour le dosage de nombreux cations. Enfin, les chapitres 18 et 19 sont consacrés aux méthodes volumétriques dans lesquelles les réactions analytiques impliquent un transfert d'électrons. Ces méthodes sont souvent appelées des ***titrages rédox****. Dans des chapitres ultérieurs, on voit quelques autres méthodes de titrage comme les* ***titrages ampérométriques*** *dans le paragraphe 23C-4 et* ***les titrages spectrophotométriques*** *dans le paragraphe 26A-4.*

13A QUELQUES TERMES UTILISÉS EN TITRIMÉTRIE VOLUMÉTRIQUE[1]

Une **solution étalon** (ou un **titrant étalon**) est un réactif de concentration connue qui est utilisé pour mener à bien un titrage volumétrique. Un **titrage** s'effectue en ajoutant lentement une solution étalon à une solution de l'analyte, à l'aide d'une burette ou de tout autre dispositif de mesure volumétrique, jusqu'à ce qu'on estime que la réaction entre les deux solutions est complète. Le volume ou la masse de réactif nécessaire pour effectuer le titrage est déterminé par la différence entre les valeurs du volume initial et du volume final. Un titrage volumétrique est illustré sur la **figure 13-1**.

Une **solution étalon** est un réactif de concentration connue. On utilise des solutions étalons dans les titrages et dans beaucoup d'autres analyses chimiques.

Il est parfois nécessaire d'ajouter un excès de titrant étalon et de déterminer ensuite la quantité en excès par un **titrage en retour** à l'aide d'un second titrant étalon. Par exemple, on peut doser la quantité de phosphate dans un échantillon en ajoutant un excès mesuré de nitrate d'argent étalon à une solution de l'échantillon, ce qui conduit à la formation de phosphate d'argent insoluble :

Lors d'un **titrage en retour**, l'excès d'une solution étalon qui a réagi avec un analyte est déterminé par titrage à l'aide d'une seconde solution étalon. Les titrages en retour sont souvent nécessaires lorsque la vitesse de réaction entre l'analyte et le réactif est faible, ou lorsque la solution étalon n'est pas stable à long terme.

$$3Ag^+ + PO_4^{3-} \rightarrow Ag_3PO_4(s)$$

L'excès de nitrate d'argent est ensuite titré en retour par une solution étalon de thiocyanate de potassium :

$$Ag^+ + SCN^- \rightarrow AgSCN(s)$$

La quantité de nitrate d'argent est chimiquement équivalente à la quantité d'ions phosphate augmentée de la quantité de thiocyanate utilisée pour le titrage en retour. La quantité de phosphate est donc égale à la différence entre la quantité de nitrate d'argent et la quantité de thiocyanate.

13A-1 Les points d'équivalence et les points de fin de titrage

Le **point d'équivalence** d'un titrage est un point théorique atteint lorsque la quantité de titrant ajoutée est chimiquement équivalente à la quantité d'analyte présente dans l'échantillon. Ainsi, lors du titrage du chlorure de sodium par le nitrate d'argent, on atteint le point d'équivalence après avoir ajouté exactement 1 mole d'ions argent pour chaque mole d'ions chlorure présente dans l'échantillon. Le point d'équivalence du titrage de l'acide sulfurique par l'hydroxyde de sodium est atteint après l'addition de 2 moles de base par mole d'acide.

Le **point d'équivalence** est le point du titrage où la quantité de réactif étalon ajoutée est exactement équivalente à la quantité d'analyte.

On ne peut pas déterminer expérimentalement le point d'équivalence d'un titrage. Tout au plus peut-on estimer sa position en observant une modification physique associée à la condition d'équivalence chimique. La position de cette modification est appelée le **point de fin de titrage**. Quoiqu'on s'efforce de minimiser les différences de volume ou de masse entre le point d'équivalence et le point de fin de titrage, ces différences existent suite aux inadéquations entre les modifications physiques et notre aptitude à les observer. La différence de volume ou de masse entre le point d'équivalence et le point de fin de titrage est appelée l'**erreur de titrage**.

Le **point de fin de titrage** est le point du titrage où se produit une modification physique qui est associée à la condition d'équivalence chimique.

Dans les méthodes volumétriques, l'**erreur de titrage** E_t est donnée par

$$E_t = V_{fin} - V_{éq}$$

où V_{fin} est le volume réel de réactif utilisé pour atteindre le point de fin de titrage et $V_{éq}$ est le volume théorique nécessaire pour atteindre le point d'équivalence.

On ajoute souvent un **indicateur** à la solution d'analyte afin d'obtenir une modification physique observable (le point de fin de titrage) le plus près possible du point d'équivalence. Il se produit de grandes variations dans les concentrations relatives de l'analyte et du titrant aux environs du point d'équivalence, ce qui entraîne un changement d'aspect de l'indicateur, tel que apparition ou disparition d'une coloration, changement de couleur, ou encore apparition ou disparition d'un trouble. Par exemple,

[1] Pour une discussion détaillée des méthodes volumétriques, voir J. I. Watters, dans *Treatise on Analytical Chemistry*, I. M. Kolthoff et P. J. Elving, Eds., Partie I, Vol. 11, Chapitre 114. New York : Wiley, 1975.

Montage classique pour effectuer un titrage. L'appareillage est constitué d'une burette, d'une pince, d'un statif avec une base en porcelaine blanche qui procure un arrière-plan approprié pour observer les virages de l'indicateur, et d'une fiole conique à large col contenant un volume connu avec précision de solution à titrer. Habituellement, la solution est délivrée dans la fiole à l'aide d'une pipette, comme le montre la figure 2-22.

Détail des graduations d'une burette. Normalement, on remplit une burette avec la solution titrante jusqu'à 1 à 2 mL de la position 0 au sommet. On lit le volume initial à ± 0,01 mL. Le point de référence sur le ménisque et la position correcte de l'œil sont décrits sur la figure 2-21.

Avant de commencer le titrage. On place la solution à titrer dans la fiole, un acide dans cet exemple, et on ajoute l'indicateur comme le montre la photo. Dans ce cas, l'indicateur est la phénolphtaléine qui vire au rose en solution basique.

Pendant le titrage. Le titrant est ajouté à la fiole, en faisant tournoyer la solution, jusqu'à la persistance de la couleur de l'indicateur. Au début du titrage, le titrant peut être ajouté assez rapidement, mais à l'approche du point de fin de titrage, on ajoute des volumes de plus en plus petits ; au point de fin de titrage, moins d'une demi-goutte de titrant peut faire virer l'indicateur.

Le point de fin de titrage. On atteint le point de fin de titrage lorsque la couleur rose de la phénolphtaléine persiste de façon à peine perceptible. La fiole de gauche montre le titrage à moins d'une demi-goutte du point de fin de titrage ; la fiole centrale montre le point de fin de titrage. La lecture finale de la burette se fait à ce point, et le volume de base délivré par le titrage est calculé à partir des lectures initiale et finale de la burette. La fiole de droite montre ce qui se passe lorsqu'on ajoute un léger excès de base au mélange titré. La solution vire à une couleur fuchsia, et le point de fin de titrage a été dépassé. Dans la planche en couleur 9, on voit nettement mieux le changement de couleur au point de fin de titrage que dans la version en noir et blanc.

Figure 13-1 Le processus de titrage.

lors du titrage de l'acide chlorhydrique par l'hydroxyde de sodium, l'indicateur utilisé est la phénolphtaléine qui fait passer la solution de l'incolore au rose dès qu'on a ajouté un excès d'hydroxyde de sodium.

Pour détecter les points de fin de titrage, on emploie souvent des appareils de mesure sensibles à certaines propriétés de la solution qui changent d'une manière caractéristique au cours du titrage. Parmi ces instruments, on peut citer les colorimètres, les turbidimètres, les spectrophotomètres, les enregistreurs de température, les réfractomètres, les voltmètres, les ampèremètres et les conductimètres.

13A-2 Les étalons primaires

Un **étalon primaire** est un composé extrêmement pur qui sert de matériau de référence dans les titrages et les autres méthodes analytiques. L'exactitude d'une méthode dépend de manière critique de la qualité de l'étalon primaire. Il est important qu'un étalon primaire réponde aux critères suivants :

Un **étalon primaire** est un composé extrêmement pur qui sert de matériau de référence pour un titrage ou pour un autre type d'analyse quantitative.

1. Haute pureté. Accès à des méthodes avérées pour confirmer la pureté.
2. Stabilité au contact de l'air.
3. Absence d'eau d'hydratation afin que la composition du solide ne change pas avec les variations d'humidité.
4. Faible coût.
5. Solubilité raisonnable dans le milieu où s'effectue le titrage.
6. Masse molaire relativement élevée afin de minimiser l'erreur relative associée à la pesée de l'étalon.

Très peu de composés répondent à ces critères ou même s'en approchent, et seulement un nombre limité de substances étalons primaires sont disponibles sur le marché. Par conséquent, il faut parfois utiliser des composés moins purs au lieu d'un étalon primaire. La pureté d'un tel **étalon secondaire** doit être déterminée par une analyse rigoureuse.

Un **étalon secondaire** est un composé dont la pureté a été déterminée par analyse chimique et qui sert de matériau de référence pour les titrages et pour beaucoup d'autres analyses.

13B LES SOLUTIONS ÉTALONS

Les solutions étalons jouent un rôle primordial dans tous les titrages. C'est pourquoi il faut examiner les propriétés que doivent présenter ces solutions, comment les préparer et comment exprimer leurs concentrations. La solution étalon *idéale* pour une méthode titrimétrique doit

1. être assez stable pour qu'il ne soit nécessaire de déterminer sa concentration qu'une fois,
2. réagir rapidement avec l'analyte afin de minimiser les durées d'attente entre les additions successives de réactif,
3. réagir de manière quasi-complète avec l'analyte afin d'obtenir des points de fin de titrage satisfaisants,
4. réagir sélectivement avec l'analyte en obéissant à une équation équilibrée.

Peu de réactifs remplissent parfaitement toutes ces conditions.

L'exactitude d'un titrage ne peut pas être meilleure que l'exactitude de la concentration de la solution étalon utilisée. On utilise deux méthodes fondamentales pour déterminer la concentration de cette solution. Dans la **méthode directe**, une quantité soigneusement pesée d'un étalon primaire est dissoute dans un solvant

approprié et diluée jusqu'à atteindre un volume connu avec exactitude dans une fiole jaugée. Dans la **méthode par étalonnage**, la solution titrante est étalonnée en la titrant avec (1) une masse connue d'un étalon primaire, (2) une masse connue d'un étalon secondaire, ou (3) un volume connu d'une autre solution étalon. Un titrant qui a été étalonné à l'aide d'un étalon secondaire ou d'une autre solution étalon est parfois appelé **solution étalon secondaire**. La concentration d'une solution étalon secondaire est sujette à une plus grande incertitude que celle d'une solution étalon primaire. Dès lors, si l'on a le choix, il est préférable de préparer les solutions par la méthode directe. Toutefois, de nombreux réactifs ne possèdent pas les propriétés requises pour constituer un étalon primaire et nécessitent donc un étalonnage.

Lors d'un **étalonnage**, on détermine la concentration d'un volume de solution en utilisant une quantité soigneusement mesurée d'un étalon primaire ou secondaire, ou un volume exactement connu d'une autre solution étalon.

13C LES CALCULS VOLUMÉTRIQUES

Comme on l'a indiqué dans le paragraphe 4B-1, on peut exprimer la concentration des solutions de plusieurs manières. Pour les solutions étalons utilisées dans la plupart des titrages, on utilise généralement la **molarité** c ou la **normalité** c_N. La molarité est le nombre de moles de réactif contenues dans 1 litre de solution, et la normalité est le nombre d'**équivalents** de réactif dans le même volume.

Dans cet ouvrage, on base les calculs volumétriques exclusivement sur la molarité et les masses molaires. On a également inclus dans l'appendice 7 une discussion qui montre comment effectuer des calculs volumétriques basés sur la normalité et les masses équivalentes parce que l'on peut rencontrer ces termes et leur utilisation dans la littérature scientifique industrielle et médicale.

13C-1 Quelques relations algébriques utiles

$n_A = \frac{m_A}{M_A}$

où n_A est la quantité de A, m_A est la masse de A et M_A est la masse molaire de A.

La plupart des calculs volumétriques sont basés sur deux paires d'équations simples qui sont dérivées des définitions de la mole, de la millimole et de la concentration molaire. Pour l'espèce chimique A, on peut écrire

$$\text{quantité de A (mol)} = \frac{\text{masse de A (g)}}{\text{masse molaire A (g/mol)}} \qquad (13\text{-}1)$$

$$\text{quantité de A (mmol)} = \frac{\text{masse de A (g)}}{\text{masse millimolaire de A (g/mmol)}} \qquad (13\text{-}2)$$

$c_A = \frac{n_A}{V}$ ou $n_A = V \times c_A$

Toute combinaison de grammes, de moles et de litres peut être remplacée par une combinaison analogue exprimée en milligrammes, en millimoles et en millilitres. Par exemple, une solution 0,1 M contient 0,1 mol d'une espèce par litre ou 0,1 mmol par millilitre. De même, le nombre de moles d'un composé est égal à la masse en grammes de ce composé divisée par sa masse molaire en grammes, ou à sa masse en milligrammes divisée par sa masse millimolaire en milligrammes.

Les deux autres équations sont dérivées de la définition de la concentration molaire. Ainsi,

$$\text{quantité de A (mol)} = V\ \text{(L)} \times c_A \left(\frac{\text{mol A}}{\text{L}}\right) \qquad (13\text{-}3)$$

$$\text{quantité de A (mmol)} = V\ \text{(mL)} \times c_A \left(\frac{\text{mmol A}}{\text{mL}}\right) \qquad (13\text{-}4)$$

où V est le volume de la solution.

Il faut utiliser les équations 13-1 et 13-3 lorsque les volumes sont mesurés en litres et les équations 13-2 et 13-4 lorsque les unités sont des millilitres.

13C-2 Calcul de la molarité de solutions étalons

Les trois exemples suivants illustrent comment calculer les concentrations des réactifs.

EXEMPLE 13-1

Décrivez la préparation de 2,000 L de $AgNO_3$ 0,0500 M (169,87 g/mol) à partir de l'étalon primaire solide.

Solution

$$\text{quantité de } AgNO_3 = V_{soln}(L) \times c_{AgNO_3}(\text{mol/ L})$$

$$= 2{,}000\ \cancel{L} \times \frac{0{,}0500\ \text{mol Ag NO}_3}{\cancel{L}} = 0{,}1000\ \text{mol } AgNO_3$$

Pour obtenir la masse de $AgNO_3$, on reformule l'équation 13-2 pour donner

$$\text{masse de } AgNO_3 = 0{,}1000\ \cancel{\text{mol } AgNO_3} \times \frac{169{,}87\ \text{g } AgNO_3}{\cancel{\text{mol } AgNO_3}}$$

$$= 16{,}99\ \text{g } AgNO_3$$

La solution est donc préparée en dissolvant 16,99 g de $AgNO_3$ dans de l'eau et en diluant jusqu'au trait de jauge d'une fiole jaugée de 2,000 L.

EXEMPLE 13-2

On a besoin d'une solution étalon 0,0100 M en Na^+ pour étalonner une méthode par électrode indicatrice d'ion pour doser le sodium. Décrivez comment préparer 500 mL de cette solution à partir d'un étalon primaire de Na_2CO_3 (105,99 g/mol).

Solution

On souhaite calculer la masse de réactif nécessaire pour obtenir une molarité en Na^+ égale à 0,0100 M. Dans ce cas, on utilise des millimoles puisque le volume est en millilitres. Comme Na_2CO_3 se dissocie pour donner deux ions Na^+, on peut écrire que le nombre de millimoles de Na_2CO_3 nécessaire vaut

$$\text{quantité de } Na_2CO_3 = 500\ \cancel{\text{mL}} \times \frac{0{,}0100\ \cancel{\text{mmol Na}^+}}{\cancel{\text{mL}}} \times \frac{1\ \text{mmol } Na_2CO_3}{2\ \cancel{\text{mmol Na}^+}}$$

$$= 2{,}50\ \text{mmol}$$

La définition de la millimole permet d'écrire

$$\text{masse de } Na_2CO_3 = 2{,}50\ \cancel{\text{mmol } Na_2CO_3} \times \frac{105{,}99\ \text{mg } Na_2CO_3}{\cancel{\text{mmol } Na_2CO_3}}$$

$$= 265\ \text{mg } Na_2CO_3$$

Puisqu'il y a 1000 mg/g, ou 0,001 g/mg, la solution doit être préparée en dissolvant 0,265 g de Na_2CO_3 dans de l'eau et en diluant jusqu'à 500 mL.

EXEMPLE 13-3

Comment peut-on préparer des solutions étalons de 50,0 mL qui sont respectivement 0,00500 M, 0,00200 M et 0,00100 M en Na^+ à partir de la solution de l'exemple 13-2 ?

Solution

La quantité de Na^+ prélevée de la solution concentrée doit évidemment être égale à la quantité incluse dans la solution diluée. Dès lors,

quantité de Na^+ de la solution concentrée = quantité de Na^+ dans la solution diluée

Rappelez-vous que le nombre de millimoles est égal au nombre de millimoles par litre multiplié par le nombre de millilitres, donc,

$$V_{conc} \times c_{conc} = V_{dil} \times c_{dil}$$

où V_{conc} et V_{dil} sont les volumes en millilitres des solutions concentrée et diluée, et c_{conc} et c_{dil} sont leurs concentrations molaires en Na^+. Pour la solution 0,00500 M, l'équation se reformule en

$$V_{conc} = \frac{V_{dil} \times c_{dil}}{c_{conc}} = \frac{50{,}0 \text{ mL} \times 0{,}00500 \text{ mmol } Na^+/\text{mL}}{0{,}0100 \text{ mmol } Na^+/\text{mL}} = 25{,}0 \text{ mL}$$

Donc, pour préparer 50,0 mL de Na^+ 0,00500 M, il faut diluer 25,0 mL de la solution concentrée jusqu'à exactement 50,0 mL.

Répétez le calcul pour les deux autres molarités afin de confirmer qu'en diluant 10,0 mL et 5,00 mL de solution concentrée jusqu'à 50,0 mL, on obtient les concentrations recherchées.

13C-3 Traitement des données de titrage

On présente ici deux types de calculs volumétriques. Le premier permet de calculer les concentrations de solutions qui ont été étalonnées à l'aide d'un étalon primaire ou d'une autre solution étalon. Le second permet de calculer la quantité d'analyte dans un échantillon à partir des données de titrage. Les deux types de calculs sont basés sur trois relations algébriques. Deux d'entre elles sont les équations 13-2 et 13-4 qui utilisent des millimoles et des millilitres. La troisième relation est le rapport stœchiométrique entre le nombre de millimoles d'analyte et le nombre de millimoles de titrant.

Calcul de concentrations molaires à partir de données d'étalonnage

Les exemples 13-4 et 13-5 illustrent la manière de traiter les données d'étalonnage.

EXEMPLE 13-4

Il a fallu ajouter 29,71 mL de $Ba(OH)_2$ 0,01963 M à 50,00 mL d'une solution de HCl pour atteindre le point de fin de titrage détecté par le virage du vert de bromocrésol. Calculez la concentration molaire du HCl.

Solution

Au cours du titrage, 1 mmol de $Ba(OH)_2$ réagit avec 2 mmol de HCl :

$$Ba(OH)_2 + 2HCl \rightarrow BaCl_2 + 2H_2O$$

Dès lors, le rapport stœchiométrique vaut

$$\text{rapport stœchiométrique} = \frac{2\ \text{mmol HCl}}{1\ \text{mmol Ba(OH)}_2}$$

Le nombre de millimoles de l'étalon se calcule à partir de l'équation 13-4 :

$$\text{quantité de Ba(OH)}_2 = 29{,}71\ \cancel{\text{mL Ba(OH)}_2} \times 0{,}01963\ \frac{\text{mmol Ba(OH)}_2}{\cancel{\text{mL Ba(OH)}_2}}$$

Pour trouver le nombre de millimoles de HCl, on multiplie ce résultat par le rapport stœchiométrique déterminé à partir de l'équation de titrage :

$$\text{quantité de HCl} = (29{,}71 \times 0{,}01963)\ \cancel{\text{mmol Ba(OH)}_2} \times \frac{2\ \text{mmol HCl}}{1\ \cancel{\text{mmol Ba(OH)}_2}}$$

Pour obtenir le nombre de millimoles de HCl par mL, on divise par le volume d'acide. Donc,

$$c_{\text{HCl}} = \frac{(29{,}71 \times 0{,}01963 \times 2)\ \text{mmol HCl}}{50{,}0\ \text{mL HCl}}$$

$$= 0{,}023328\ \frac{\text{mmol HCl}}{\text{mL HCl}} = 0{,}02333\,\text{M}$$

Lors de la détermination du nombre de chiffres significatifs dans les calculs volumétriques, on suppose que le rapport stœchiométrique est connu exactement sans aucune incertitude.

EXEMPLE 13-5

Le titrage de 0,2121 g de $Na_2C_2O_4$ pur (134,00 g/mol) a nécessité 43,31 mL de $KMnO_4$. Quelle est la molarité de la solution de $KMnO_4$?

Solution

La réaction chimique s'écrit

$$2MnO_4^- + 5C_2O_4^- + 16H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 10CO_2 + 8H_2O$$

D'après cette équation, on voit que

$$\text{rapport stœchiométrique} = \frac{2\ \text{mmol KMnO}_4}{5\ \text{mmol Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}$$

La quantité d'étalon primaire $Na_2C_2O_4$ est donnée par l'équation 13-2 :

$$\text{quantité de Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 0{,}2121\ \cancel{\text{g Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} \times \frac{1\ \text{mmol Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}{0{,}13400\ \cancel{\text{g Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}}$$

Pour obtenir le nombre de millimoles de $KMnO_4$, on multiplie ce résultat par le rapport stœchiométrique :

$$\text{quantité de } KMnO_4 = \frac{0{,}2121}{0{,}1340} \cancel{\text{mmol } Na_2C_2O_4} \times \frac{2 \text{ mmol } KMnO_4}{5 \cancel{\text{ mmol } Na_2C_2O_4}}$$

La concentration de $KMnO_4$ s'obtient ensuite en divisant par le volume consommé. Dès lors,

$$c_{KMnO_4} = \frac{\left(\dfrac{0{,}2121}{0{,}13400} \times \dfrac{2}{5}\right) \text{mmol } KMnO_4}{43{,}31 \text{ mL } KMnO_4} = 0{,}01462\,\text{M}$$

Notez qu'on a conservé les mêmes unités pendant tous les calculs afin de contrôler la validité des relations utilisées dans les exemples 13-4 et 13-5.

Calcul de la quantité d'analyte à partir de données de titrage

Comme le montrent les exemples suivants, on recourt à la même approche systématique pour calculer les concentrations en analyte à partir de données de titrage.

EXEMPLE 13-6

On dissout dans de l'acide un échantillon de 0,8040 g d'un minerai de fer. Le fer est ensuite réduit en Fe^{2+} et titré par 47,22 mL d'une solution de $KMnO_4$ 0,02242 M. Calculez les résultats de cette analyse en termes de (a) % en Fe (55,847 g/mol) et (b) % en Fe_3O_4 (231,54 g/mol).

Solution

La réaction de l'analyte avec le réactif est décrite par l'équation

$$MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$$

(a)
$$\text{rapport stœchiométrique} = \frac{5 \text{ mmol } Fe^{2+}}{1 \text{ mmol } KMnO_4}$$

$$\text{quantité de } KMnO_4 = 47{,}22 \cancel{\text{ mL } KMnO_4} \times \frac{0{,}02242 \text{ mmol } KMnO_4}{\cancel{\text{mL } KMnO_4}}$$

$$\text{quantité de } Fe^{2+} = (47{,}22 \times 0{,}02242) \cancel{\text{mmol } KMnO_4} \times \frac{5 \text{ mmol } Fe^{2+}}{1 \cancel{\text{ mmol } KMnO_4}}$$

La masse de Fe^{2+} est donc donnée par

$$\text{masse de } Fe^{2+} = (47{,}22 \times 0{,}02242 \times 5) \cancel{\text{ mmol } Fe^{2+}} \times 0{,}055847 \frac{\text{g } Fe^{2+}}{\cancel{\text{mmol } Fe^{2+}}}$$

Le pourcentage de Fe^{2+} vaut

$$\%\ Fe^{2+} = \frac{(47{,}22 \times 0{,}02242 \times 5 \times 0{,}55847)\ g\ Fe^{2+}}{0{,}8040\ g\ \text{échantillon}} \times 100\% = 36{,}77\%$$

(b) Pour déterminer le rapport stœchiométrique à utiliser, on note que

$$5\ Fe^{2+} \equiv 1\ MnO_4^-$$

Par conséquent,

$$5\ Fe_3O_4 \equiv 15\ Fe^{2+} \equiv 3\ MnO_4^-$$

et

$$\text{rapport stœchiométrique} = \frac{5\ \text{mmol}\ Fe_3O_4}{3\ \text{mmol}\ KMnO_4}$$

Comme pour la partie (a),

$$\text{quantité de } KMnO_4 = \frac{47{,}22\ \cancel{\text{mL KMnO}_4} \times 0{,}02242\ \text{mmol}\ KMnO_4}{\cancel{\text{mL KMnO}_4}}$$

$$\text{quantité de } Fe_3O_4 = (47{,}22 \times 0{,}02242)\ \cancel{\text{mmol KMnO}_4} \times \frac{5\ \text{mmol}\ Fe_3O_4}{3\ \cancel{\text{mmol KMnO}_4}}$$

$$\text{masse de } Fe_3O_4 = \left(47{,}22 \times 0{,}02242 \times \frac{5}{3}\right)\cancel{\text{mmol Fe}_3\text{O}_4} \times 0{,}23154\ \frac{g\ Fe_3O_4}{\cancel{\text{mmol Fe}_3\text{O}_4}}$$

$$\%\ Fe_3O_4 = \frac{\left(47{,}22 \times 0{,}02242 \times \frac{5}{3}\right) \times 0{,}23154\ g\ Fe_3O_4}{0{,}8040\ g\ \text{échantillon}} \times 100\% = 50{,}81\%$$

ENCADRÉ 13-1

Une autre approche de l'exemple 13-6(a)

Certains préfèrent formuler la résolution d'un problème de telle sorte que les unités du dénominateur de chaque terme se simplifient avec celles du numérateur du terme précédent jusqu'à ce qu'il ne subsiste que les unités du résultat[2]. Par exemple, le résultat du problème (a) de l'exemple 13-6 peut également s'écrire

$$47{,}22\ \cancel{\text{mL KMnO}_4} \times \frac{0{,}02242\ \cancel{\text{mmol KMnO}_4}}{\cancel{\text{mL KMnO}_4}} \times \frac{5\ \cancel{\text{mmol Fe}}}{1\ \cancel{\text{mmol KMnO}_4}}$$

$$\times \frac{0{,}055847\ g\ Fe}{\cancel{\text{mmol Fe}}} \times \frac{1}{0{,}8040\ g\ \text{sample}} \times 100\% = 36{,}77\%\ Fe$$

[2] On appelle souvent cette méthode l'analyse dimensionnelle, bien que ce ne soit pas exactement une analyse de dimensions. Pour une explication de cette analyse, effectuez une recherche sur le site de Wikipedia.

EXEMPLE 13-7

Un échantillon de 100,0 mL d'eau saumâtre a été traité par l'ammoniaque, et le sulfure qu'il contient a été titré par 16,47 mL de $AgNO_3$ 0,02310 M. Calculez la concentration de H_2S dans l'eau en parties par million.

Solution

La réaction analytique est

$$2Ag^+ + S^{2-} \rightarrow Ag_2S(s)$$

Au point d'équivalence,

$$\text{rapport stœchiométrique} = \frac{1 \text{ mmol } H_2S}{2 \text{ mmol } AgNO_3}$$

$$\text{quantité de } AgNO_3 = 16{,}47 \text{ mL } AgNO_3 \times 0{,}02310 \frac{\text{mmol } AgNO_3}{\text{mL } AgNO_3}$$

$$\text{quantité de } H_2S = (16{,}47 \times 0{,}02310) \text{ mmol } AgNO_3 \times \frac{1 \text{ mmol } H_2S}{2 \text{ mmol } AgNO_3}$$

$$\text{masse de } H_2S = \left(16{,}47 \times 0{,}02310 \times \frac{1}{2}\right) \text{mmol } H_2S \times 0{,}034081 \frac{\text{g } H_2S}{\text{mmol } H_2S}$$

$$= 6{,}483 \cdot 10^{-3} \text{ g } H_2S$$

$$c_{H_2S} = \frac{6{,}483 \cdot 10^{-3} \text{ g } H_2S}{100{,}0 \text{ mL échantillon} \times 1{,}000 \text{ g échantillon/ mL échantillon}} \times 10^6 \text{ ppm}$$

$$= 64{,}8 \text{ ppm } H_2S$$

ENCADRÉ 13-2

Comment arrondir la réponse de l'exemple 13-7

Notez que toutes les données de l'exemple 13-7 contiennent au moins quatre chiffres significatifs, mais que la réponse a été arrondie à trois chiffres. Pourquoi ?

On peut décider d'arrondir en faisant mentalement quelques estimations grossières. Si l'on admet que l'incertitude sur les données est de 1 unité sur le dernier chiffre significatif, la plus grande erreur *relative* sera donc associée au volume de l'échantillon. Dans l'exemple 13-7, l'incertitude relative vaut 0,1/100,0. Dès lors, l'incertitude vaut environ 1/1000 (pour environ 1/1647 sur le volume de $AgNO_3$ et 1/2300 sur la concentration du réactif). On admet donc que l'incertitude sur le résultat calculé est du même ordre de grandeur que sur la mesure la moins précise, soit 1/1000. L'incertitude absolue sur le résultat final vaut donc 64,8 ppm × 1/1000 = 0,065, soit environ 0,1 ppm, ce qui permet d'arrondir au premier chiffre après la virgule. Le résultat s'écrira donc 64,8 ppm.

Habituez-vous à faire ce type d'arrondi chaque fois que vous devez effectuer un calcul.

EXEMPLE 13-8

Le phosphore contenu dans un échantillon d'engrais de 4,258 g a été transformé en PO_4^{3-} et précipité sous forme de Ag_3PO_4 par addition de 50,00 mL de $AgNO_3$ 0,0820 M. L'excès de $AgNO_3$ a été titré en retour par 4,06 mL de KSCN 0,0625 M. Exprimez les résultats de cette analyse en % de P_2O_5.

Solution

Les réactions chimiques sont

$$P_2O_5 + 9H_2O \rightarrow 2PO_4^{3-} + 6H_3O^+$$

$$2PO_4^{3-} + \underset{\text{excès}}{6Ag^+} \rightarrow 2Ag_3PO_4(s)$$

$$Ag^+ + SCN^- \rightarrow AgSCN(s)$$

Les rapports stœchiométriques sont

$$\frac{1 \text{ mmol } P_2O_5}{6 \text{ mmol } AgNO_3} \quad \text{et} \quad \frac{1 \text{ mmol KSCN}}{1 \text{ mmol } AgNO_3}$$

$$\text{quantité totale de } AgNO_3 = 50{,}00 \cancel{\text{mL}} \times 0{,}0820 \frac{\text{mmol } AgNO_3}{\cancel{\text{mL}}}$$

$$= 4{,}100 \text{ mmol } AgNO_3$$

$$\text{quantité de } AgNO_3 \text{ consommée par KSCN} = 4{,}06 \text{ mL} \times 0{,}0625 \frac{\cancel{\text{mmol KSCN}}}{\text{mL}} \times \frac{1 \text{ mmol } AgNO_3}{\cancel{\text{mmol KSCN}}}$$

$$= 0{,}2538 \text{ mmol } AgNO_3$$

$$\text{quantité de } P_2O_5 = (4{,}100 - 0{,}2538) \cancel{\text{mmol } AgNO_3} \times \frac{1 \text{ mmol } P_2O_5}{6 \cancel{\text{mmol } AgNO_3}}$$

$$= 0{,}6410 \text{ mmol } P_2O_5$$

$$\%\ P_2O_5 = \frac{0{,}6410 \text{ mmol} \times 0{,}1419 \text{ g } P_2O_5/\cancel{\text{mmol}}}{4{,}258 \text{ g échantillon}} \times 100\% = 2{,}14\%$$

EXEMPLE 13-9

Le CO contenu dans un échantillon de 20,3 L de gaz est transformé en CO_2 en faisant passer le gaz sur du pentoxyde d'iode chauffé à 150°C :

$$I_2O_5(s) + 5CO(g) \rightarrow 5CO_2(g) + I_2(g)$$

L'iode libéré à cette température est recueilli sur un absorbant contenant 8,25 mL de $Na_2S_2O_3$ 0,01101 M.

$$I_2(aq) + 2S_2O_3^{2-}(aq) \rightarrow 2I^-(aq) + S_4O_6^{2-}(aq)$$

L'excès de $Na_2S_2O_3$ est titré en retour par 2,16 mL d'une solution de I_2 0,00947 M. Calculez la concentration en milligrammes de CO (28,01 g/mol) par litre d'échantillon.

Solution

À partir des deux réactions, les rapports stœchiométriques sont

$$\frac{5 \text{ mmol CO}}{1 \text{ mmol } I_2} \quad \text{et} \quad \frac{2 \text{ mmol } Na_2S_2O_3}{1 \text{ mmol } I_2}$$

On divise le premier rapport par le second pour obtenir un troisième rapport utilisable :

$$\frac{5 \text{ mmol CO}}{2 \text{ mmol } Na_2S_2O_3}$$

Cette relation indique que 5 mmol de CO sont responsables de la consommation de 2 mmol de $Na_2S_2O_3$. La quantité totale de $Na_2S_2O_3$ vaut

$$\text{quantité de } Na_2S_2O_3 = 8{,}25 \text{ mL } Na_2S_2O_3 \times 0{,}01101 \frac{\text{mmol } Na_2S_2O_3}{\text{mL } Na_2S_2O_3}$$
$$= 0{,}09083 \text{ mmol } Na_2S_2O_3$$

La quantité de $Na_2S_2O_3$ utilisée dans le titrage en retour vaut

$$\text{quantité de } Na_2S_2O_3 = 2{,}16 \text{ mL } I_2 \times 0{,}00947 \frac{\text{mmol } I_2}{\text{mL } I_2} \times \frac{2 \text{ mmol } Na_2S_2O_3}{\text{mmol } I_2}$$
$$= 0{,}04091 \text{ mmol } Na_2S_2O_3$$

La quantité de CO peut ensuite être calculée en utilisant le troisième rapport stœchiométrique :

$$\text{quantité de CO} = (0{,}09083 - 0{,}04091) \text{ mmol } Na_2S_2O_3 \times \frac{5 \text{ mmol CO}}{2 \text{ mmol } Na_2S_2O_3}$$
$$= 0{,}1248 \text{ mmol CO}$$

$$\text{masse de CO} = 0{,}1248 \text{ mmol CO} \times \frac{28{,}01 \text{ mg CO}}{\text{mmol CO}} = 3{,}4956 \text{ mg}$$

$$\frac{\text{masse de CO}}{\text{volume de l'échantillon}} = \frac{3{,}4956 \text{ mg CO}}{20{,}3 \text{ L échantillon}} = 0{,}172 \frac{\text{mg CO}}{\text{L échantillon}}$$

13D LES TITRAGES GRAVIMÉTRIQUES

Les **titrages gravimétriques** diffèrent de leurs analogues volumétriques en ce que l'on mesure la **masse** de titrant plutôt que son volume. C'est pourquoi, lors d'un titrage gravimétrique, une balance et un distributeur de solution remplacent une burette et ses graduations. En fait, les titrages gravimétriques ont précédé les titrages volumétriques de plus de 50 ans. Cependant, avec l'apparition de burettes fiables, les titrages volumétriques avaient pratiquement supplanté les titrages gravimétriques car ceux-ci nécessitaient un équipement relativement complexe et étaient fastidieux. L'apparition de balances analytiques digitales à plateau, sensibles, bon marché, et de distributeurs de solution pratiques en matière plastique a complètement modifié cette situation, et certains titrages gravimétriques peuvent actuellement être réalisés plus facilement et plus rapidement que des titrages volumétriques.

Rappelez-vous que pour des raisons historiques, on parle de *poids* ou de *pesée*, alors qu'on pense réellement à des *masses* et à leur mesure

13D-1 Calculs associés aux titrages gravimétriques

Lors des titrages gravimétriques, l'unité de concentration la plus commode est la **concentration massique** c_m, en unités de **molarité massique** M_m, qui est le nombre de moles d'un réactif par kilogramme de solution ou le nombre de millimoles par gramme de solution. Ainsi, du NaCl aqueux 0,1 M_m contient 0,1 mol du sel dans 1 kg de solution ou 0,1 mmol dans 1 g de solution.

La molarité massique c_m(A) d'une solution d'un soluté A se calcule à l'aide de l'une des deux équations qui sont analogues à l'équation 4-2 :

$$\text{molarité massique} = \frac{\text{nombre de moles de A}}{\text{masse de solution en kg}} = \frac{\text{nombre de millimoles de A}}{\text{masse de solution en g}} \quad (13\text{-}5)$$

$$c_m\,(\mathrm{A}) = \frac{n_\mathrm{A}}{m_\text{solution}}$$

où n_A est est le nombre de moles de l'espèce A et m_solution est la masse de la solution. Les calculs qu'impliquent les titrages gravimétriques peuvent être traités par les méthodes illustrées dans les paragraphes 13C-2 et 13C-3 en remplaçant la molarité par la molarité massique et les millilitres et litres par des grammes et kilogrammes.

13D-2 Avantages des titrages gravimétriques

En plus d'une vitesse et d'une commodité plus grandes, les titrages gravimétriques offrent certains autres avantages sur les titrages volumétriques.

1. Il ne faut pas étalonner de verrerie et ni par conséquent perdre de temps à la nettoyer méticuleusement pour assurer un drainage correct.
2. Les corrections de température ne sont pas nécessaires car la molarité massique est indépendante de la température, contrairement à la molarité volumique. Cet avantage est particulièrement important dans les titrages en milieu non aqueux, à cause des coefficients de dilatation élevés de la plupart des liquides organiques (environ 10 fois ceux de l'eau).
3. Les mesures de masse peuvent être effectuées avec une précision et une exactitude beaucoup plus grandes que les mesures de volumes. Ainsi, 50 ou 100 g d'une solution aqueuse peuvent être facilement mesurés à ± 1 mg, ce qui correspond à ± 0,001 mL. Cette plus grande sensibilité permet de réduire la taille des échantillons, ce qui conduit à une consommation notablement plus faible des réactifs étalons.
4. Il est plus facile d'automatiser les titrages gravimétriques que les titrages volumétriques.

13E LES COURBES DE TITRAGE

Comme on l'a noté dans le paragraphe 13A-1, un point de fin de titrage se signale par une modification physique au voisinage du point d'équivalence. Les deux points de fin de titrage les plus utilisés sont (1) les changements de couleur (virages) dus au réactif, à l'analyte ou à un indicateur et (2) la variation de potentiel d'une électrode sensible à la concentration du réactif ou de l'analyte.

Pour comprendre les bases théoriques des points de fin de titrage et les causes des erreurs de titrage, on calcule les données nécessaires pour construire les **courbes de titrage** des systèmes étudiés. Les courbes de titrage sont des graphiques où l'on porte le volume de réactif en abscisse et une fonction de la concentration de l'analyte ou du réactif en ordonnée.

Les **courbes de titrage** sont des graphiques d'une variable liée à la concentration portée en fonction du volume de réactif titrant.

13E-1 Les types de courbes de titrage

L'axe vertical (l'ordonnée) d'une courbe de titrage sigmoïdale est soit la fonction p de l'analyte ou du réactif, soit le potentiel d'une électrode indicatrice de l'analyte ou du réactif.

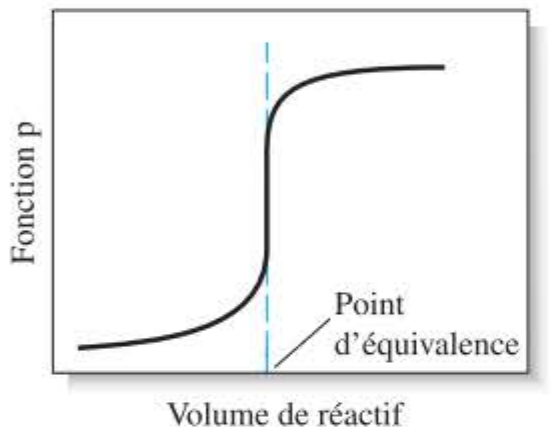
L'axe vertical (l'ordonnée) d'une courbe de titrage à segments linéaires est le signal d'un appareil qui est proportionnel à la concentration de l'analyte ou du réactif.

Dans les méthodes titrimétriques, on distingue deux types courbes de titrage (et donc deux types de points de fin de titrage). Dans les premières, appelées **courbes sigmoïdales**, d'importantes variations s'observent dans une petite région (généralement ± 0,1 à ± 0,5 mL) entourant le point d'équivalence. La **figure 13-2a** représente une courbe sigmoïdale où l'on a porté la fonction p de l'analyte en fonction du volume de réactif.

Pour les secondes, appelées **courbes à segments linéaires**, les mesures sont effectuées de part et d'autre du point d'équivalence, mais relativement loin de ce point : on évite les mesures près de l'équivalence. Dans ce type de courbe, on porte en ordonnée des mesures instrumentales qui sont directement proportionnelles à la concentration de l'analyte ou du réactif. La **figure 13-2b** représente une courbe à segments linéaires.

La courbe de type sigmoïdal présente l'avantage de la rapidité et de la facilité. La courbe à segments linéaires est préférée dans le cas où les réactions ne sont complètes qu'en présence d'un grand excès de réactif ou d'analyte.

Dans ce chapitre et plusieurs qui suivent, on ne traite que des courbes de titrage sigmoïdales. On utilise des courbes à segments linéaires dans les chapitres 23 et 26.



(a) Courbe sigmoïdale

(b) Courbe à segments linéaires

Figure 13-2 Deux types de courbes de titrage.

13E-2 Variations de concentration pendant les titrages

Le point d'équivalence d'un titrage est caractérisé par une variation importante des concentrations *relatives* du réactif et de l'analyte. Le **tableau 13-1** illustre ce phénomène. La deuxième colonne du tableau donne la variation des concentrations en ion hydronium lors du titrage de 50,00 mL d'une solution 0,1000 M d'acide chlorhydrique par une solution 0,1000 M d'hydroxyde de sodium. La réaction de neutralisation est décrite par l'équation

$$H_3O^+ + OH^- \rightarrow 2H_2O \qquad (13\text{-}6)$$

Pour faire ressortir les variations de concentration *relative* qui se produisent dans la zone du point d'équivalence, on a choisi des incréments de volume qui entraînent une diminution d'un facteur 10 de la concentration en H_3O^+ (ou une augmentation d'un facteur 10 de la concentration en OH^-). Ainsi, on voit dans la troisième colonne qu'il faut ajouter 40,91 mL de base pour réduire la concentration de H_3O^+ d'un facteur 10, soit de 0,100 M à 0,0100 M. Il suffit d'ajouter 8,11 mL pour réduire cette concentration d'un autre facteur 10, jusqu'à 0,00100 M ; l'addition de 0,89 mL entraîne encore une diminution d'un facteur 10. La concentration en OH^- augmente simultanément dans les mêmes proportions. La détection du point de fin de titrage se base donc sur cette variation considérable de concentration *relative* de l'analyte (ou du réactif) qui se produit au point d'équivalence pour chaque type de titrage. L'encadré 13-3 décrit comment calculer les volumes de la première colonne du tableau 13-1.

Les grandes variations de concentration relative qui se produisent dans la zone de l'équivalence chimique sont mises en évidence en portant le logarithme changé de signe (la fonction p) de la concentration de l'analyte ou du réactif en fonction du volume de réactif, comme sur la **figure 13-3**. Les données correspondant à ce graphique se trouvent dans la quatrième et la cinquième colonnes du tableau 13-1. Les courbes de titrage des réactions de complexation, de précipitation et d'oxydoréduction présentent toutes des variations brutales de la fonction p dans la zone du point d'équivalence, comme celles de la figure 13-3. Les courbes de titrage définissent les propriétés que doit posséder un indicateur ou un appareil, et d'estimer l'erreur associée à la méthode.

TABLEAU 13-1

Variation des concentrations au cours du titrage de 50,00 mL de HCl 0,1000 M par NaOH 0,1000 M

Volume de NaOH 0,1000 M/mL	$[H_3O^+]$ /M	Volume de NaOH 0,1000 M qui entraîne une diminution de $[H_3O^+]$ d'un facteur 10 /mL	pH	pOH
0,00	$1{,}000 \cdot 10^{-1}$		1,0	13,0
40,91	$1{,}000 \cdot 10^{-2}$	40,91	2,0	12,0
49,01	$1{,}000 \cdot 10^{-3}$	8,10	3,0	11,0
49,90	$1{,}000 \cdot 10^{-4}$	0,89	4,0	10,0
49,99	$1{,}000 \cdot 10^{-5}$	0,09	5,0	9,0
49,999	$1{,}000 \cdot 10^{-6}$	0,009	6,0	8,0
50,00	$1{,}000 \cdot 10^{-7}$	0,001	7,0	7,0
50,001	$1{,}000 \cdot 10^{-8}$	0,001	8,0	6,0
50,01	$1{,}000 \cdot 10^{-9}$	0,009	9,0	5,0
50,10	$1{,}000 \cdot 10^{-10}$	0,09	10,0	4,0
51,01	$1{,}000 \cdot 10^{-11}$	0,91	11,0	3,0
61,11	$1{,}000 \cdot 10^{-12}$	10,10	12,0	2,0

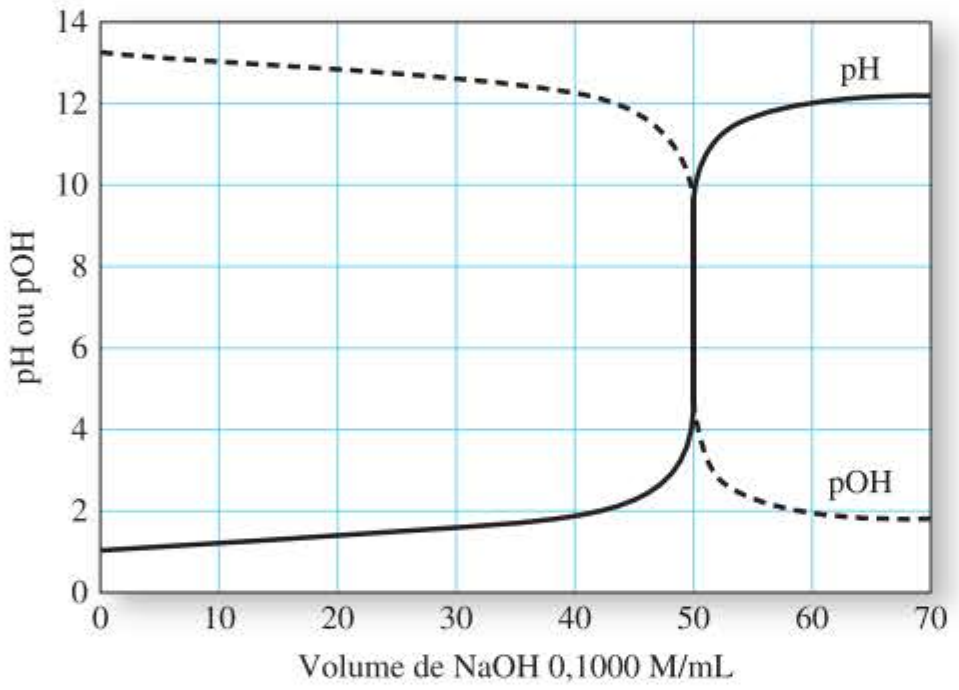


Figure 13-3 Courbes de titrage du pH et du pOH en fonction du volume de base pour le titrage de 50,00 mL de HCl 0,1000 M par NaOH 0,1000 M.

ENCADRÉ 13-3

Calcul des volumes de NaOH de la première colonne du tableau 13-1

Avant le point d'équivalence, $[H_3O^+]$ est égal à la concentration de HCl qui n'a pas réagi (c_{HCl}). La concentration de HCl est égale au nombre initial de millimoles de HCl (50,00 mL × 0,1000 M) moins le nombre de millimoles de NaOH ajoutées ($V_{NaOH} \times 0{,}1000$ M) divisé par le volume total de la solution :

$$c_{HCl} = [H_3O^+] = \frac{50{,}00 \times 0{,}1000 - V_{NaOH} \times 0{,}1000}{50{,}00 + V_{NaOH}}$$

où V_{NaOH} est le volume de NaOH 0,1000 M ajouté. Cette équation se réduit à

$$50{,}00\,[H_3O^+] + V_{NaOH}\,[H_3O^+] = 5{,}000 - 0{,}1000 V_{NaOH}$$

En groupant les termes qui contiennent V_{NaOH}, on obtient

$$V_{NaOH}(0{,}1000 + [H_3O^+]) = 5{,}000 - 50{,}00[H_3O^+]$$

ou

$$V_{\text{Na OH}} = \frac{5,000 - 50,00\left[H_3O^+\right]}{0,1000 + \left[H_3O^+\right]}$$

Donc pour obtenir $[H_3O^+] = 0,0100$ M, on trouve

$$V_{\text{Na OH}} = \frac{5,000 - 50,00 \times 0,0100}{0,1000 + 0,0100} = 40,91 \text{ mL}$$

Défi : utilisez le même raisonnement pour montrer que, après le point d'équivalence,

$$V_{\text{Na OH}} = \frac{5,000\left[OH^-\right] + 5,000}{0,1000 - \left[OH^-\right]}$$

Résumé de la feuille de calcul Le chapitre 7 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*, 2e éd., traite de la représentation des courbes de titrage. On présente plusieurs types de titrages et on représente des courbes de titrages ordinaires ainsi que des courbes dérivées et des graphiques de Gran. On utilise l'approche stœchiométrique développée dans ce chapitre et on explore une approche d'équation directrice.

SUR LE WEB

Cherchez *titrage* dans Wikipedia, l'encyclopédie en ligne. Donnez la définition du titrage que vous y trouvez. Une réaction chimique est-elle nécessaire pour qu'une procédure quantitative soit appelée un titrage ? De quel mot latin dérive le mot titrage ? Qui a mis au point la première burette et en quelle année ? Citez cinq méthodes différentes pour déterminer un point de fin de titrage. Définissez le terme *acid number*, aussi appelé *acid value*. Comment les titrages sont-ils appliqués aux carburants biodiesels ?

QUESTIONS ET PROBLÈMES

13-1. Définissez :
*(a) la millimole.
(b) le titrage.
*(c) le rapport stœchiométrique.
(d) l'erreur de titrage.

13-2. Écrivez deux équations qui, combinées avec le facteur stœchiométrique, constituent la base des calculs des titrages volumétriques.

13-3. Expliquez la différence entre
*(a) le point d'équivalence et le point de fin de titrage.
(b) un étalon primaire et un étalon secondaire.

13-4. Expliquez brièvement pourquoi les unités de concentration comme les milligrammes de soluté par litre et les parties par million sont interchangeables dans les solutions diluées.

13-5. Dans une analyse volumétrique, les calculs consistent habituellement à transformer la quantité de titrant utilisé (en unités chimiques) en une quantité chimiquement équivalente (en unités chimiques également) à l'aide d'un facteur stœchiométrique. Utilisez des formules chimiques (AUCUN CALCUL N'EST DEMANDÉ) pour exprimer ce facteur pour calculer le pourcentage de
*(a) hydrazine dans le combustible d'une fusée, par titrage avec de l'iode étalon. Réaction :

$$H_2NNH_2 + 2I_2 \rightarrow N_2(g) + 4I^- + 4H^+$$

(b) peroxyde d'hydrogène dans une préparation cosmétique par titrage avec du permanganate étalon. Réaction :

$$5H_2O_2 + 2MnO_4^- + 6H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 5O_2(g) + 8H_2O$$

*(c) bore dans un échantillon de borax, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, par titrage avec un acide étalon. Réaction :

$$B_4O_7^{2-} + 2H^+ + 5H_2O \rightarrow 4H_3BO_3$$

(d) soufre dans un aérosol à usage agricole qui a été converti en thiocyanate par un excès non mesuré de cyanure. Réaction :

$$S(s) + CN^- \rightarrow SCN^-$$

Après élimination de l'excès de cyanure, le thiocyanate a été titré avec une solution étalon d'iodate de potassium dans du HCl concentré. Réaction :

$$2SCN^- + 3IO_3^- + 2H^+ + 6Cl^- \rightarrow 2SO_4^{2-} + 2CN^- + 3ICl_2^- + H_2O$$

13-6. Calculez le nombre de millimoles de soluté contenues dans
(a) 2,00 L de $KMnO_4$ $2{,}76 \cdot 10^{-3}$ M
(b) 250,0 mL de KSCN 0,0423 M
(c) 500,0 mL d'une solution contenant 2,97 ppm de $CuSO_4$
(d) 2,50 L de KCl 0,352 M

***13-7.** Calculez le nombre de millimoles de soluté contenues dans
(a) 2,95 mL de KH_2PO_4 0,0789 M
(b) 0,2011 L de $HgCl_2$ 0,0564 M
(c) 2,56 L d'une solution contenant 47,5 ppm de $Mg(NO_3)_2$
(d) 79,8 mL de NH_4VO_3 (116,98 g/mol) 0,1379 M

13-8. Calculez la masse en milligrammes de soluté contenue dans
(a) 26,0 mL de sucrose (342 g/mol) 0,250 M
(b) 2,92 L de H_2O_2 $5{,}23 \cdot 10^{-4}$ M
(c) 673 mL d'une solution contenant 5,76 ppm de $Pb(NO_3)_2$ (331,20 g/mol)
(d) 6,75 mL de KNO_3 0,0426 M

***13-9.** Calculez la masse en grammes de soluté contenue dans
(a) 450,0 mL de H_2O_2 0,0986 M
(b) 26,4 mL d'acide benzoïque (122,1 g/mol) $9{,}36 \cdot 10^{-4}$ M
(c) 2,50 L d'une solution contenant 23,4 ppm de $SnCl_2$
(d) 21,7 mL de $KBrO_3$ 0,0214 M

13-10. Calculez la concentration molaire d'une solution de NaOH à 50,0% (*m/m*) qui a une densité de 1,52.

***13-11.** Calculez la concentration molaire d'une solution de KCl à 20,0% (*m/m*) qui a une densité de 1,13.

13-12. Décrivez la préparation de
(a) 500 mL de $AgNO_3$ 0,0750 M à partir du réactif solide.
(b) 2,00 L de HCl 0,325 M à partir d'une solution 6,00 M du réactif.
(c) 750 mL d'une solution 0,0900 M en K^+ à partir de $K_4Fe(CN)_6$ solide.
(d) 600 mL de $BaCl_2$ aqueux à 2,00% (*m/v*) à partir d'une solution de $BaCl_2$ 0,500 M.
(e) 2,00 L de $HClO_4$ 0,120 M à partir du réactif commercial [$HClO_4$ à 60% (*m/m*), densité 1,60].
(f) 9,00 L d'une solution à 60,0 ppm en Na^+ à partir de Na_2SO_4 solide.

***13-13.** Décrivez la préparation de
(a) 1,00 L de $KMnO_4$ 0,150 M à partir du réactif solide.
(b) 2,50 L de $HClO_4$ 0,500 M à partir d'une solution 9,00 M du réactif.
(c) 400 mL d'une solution 0,0500 M en I^- à partir de MgI_2.
(d) 200 mL de $CuSO_4$ aqueux à 1,00% (*m/v*) à partir d'une solution de $CuSO_4$ 0,218 M.
(e) 1,50 L de NaOH 0,215 M à partir du réactif commercial concentré [NaOH à 50% (*m/m*), densité 1,525].
(f) 1,50 L d'une solution à 12,0 ppm en K^+ à partir de $K_4Fe(CN)_6$ solide.

13-14. Une solution $HClO_4$ a été étalonnée par dissolution de 0,4008 g de HgO de qualité étalon primaire dans une solution de KBr :

$$HgO(s) + 4Br^- + H_2O \rightarrow HgBr_4^{2-} + 2OH^-$$

Il a fallu 43,75 mL d'acide pour neutraliser les OH^- libérés. Calculez la molarité de $HClO_4$.

***13-15.** Un échantillon de 0,4723 g de Na_2CO_3 de qualité étalon primaire a requis 34,78 mL d'une solution de H_2SO_4 pour atteindre le point de fin de titrage de la réaction

$$CO_3^{2-} + 2H^+ \rightarrow H_2O + CO_2(g)$$

Quelle est la molarité de H_2SO_4 ?

13-16. Un échantillon de 0,5002 g contenant 96,4% de Na_2SO_4 a été titré par 48,63 mL d'une solution de chlorure de baryum. La réaction est

$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow BaSO_4(s)$$

Calculez la molarité analytique de $BaCl_2$ dans la solution.

***13-17.** Un échantillon de 0,4126 g de Na_2CO_3 de qualité étalon primaire a été traité par 40,00 mL d'acide perchlorique dilué. La solution a été portée à l'ébullition pour chasser le CO_2, puis l'excès de $HClO_4$ a été titré en retour par 9,20 mL de NaOH dilué. Dans une autre expérience, 25,00 mL de la même solution de NaOH ont été neutralisés par 26,93 mL de $HClO_4$. Calculez les molarités de $HClO_4$ et de NaOH.

13-18. Le titrage de 50,00 mL de $Na_2C_2O_4$ 0,04715 M a requis 39,25 mL d'une solution de permanganate de potassium.

$$2MnO_4^- + 5H_2C_2O_4 + 6H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 10CO_2(g) + 8H_2O$$

Calculez la molarité de la solution de $KMnO_4$.

***13-19.** Le titrage du I_2 produit à partir de 0,1142 g de KIO_3 de qualité étalon primaire a requis 27,95 mL de thiosulfate de sodium.

$$IO_3^- + 5I^- + 6H^+ \rightarrow 3I_2 + 3H_2O$$

$$I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-}$$

Calculez la concentration du $Na_2S_2O_3$.

13-20. On a fait brûler 4,912 g d'un échantillon de produit pétrolier dans un four tubulaire, et on a recueilli le SO_2 formé dans du H_2O_2 à 3%. La réaction est

$$SO_2(g) + H_2O_2 \rightarrow H_2SO_4$$

On a ajouté 25,00 mL de NaOH 0,00873 M dans la solution de H_2SO_4, puis l'excès de base a été titré en retour par 15,17 mL de HCl 0,01102 M. Calculez la concentration en soufre dans l'échantillon en parties par million.

***13-21.** On a traité un échantillon de 100,0 mL d'eau de source pour transformer tous les ions fer en Fe^{2+}. L'addition de 25,00 mL de $K_2Cr_2O_7$ 0,002517 M conduit à la réaction

$$6Fe^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ \rightarrow 6Fe^{3+} + 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

L'excès de $K_2Cr_2O_7$ a été titré en retour par 8,53 mL de solution de Fe^{2+} 0,00949 M. Calculez la concentration en fer dans l'échantillon en parties par million.

13-22. L'arsenic contenu dans un échantillon de 1,203 g de pesticide a été transformé en H_3AsO_4 par un traitement approprié. On a ensuite neutralisé l'acide et on a ajouté exactement 40,00 mL de $AgNO_3$ 0,05871 M pour précipiter quantitativement l'arsenic sous forme de Ag_3AsO_4. L'excès de Ag^+ dans le filtrat et les eaux de lavage du précipité a été titré par 9,63 mL de KSCN 0,1000 M. La réaction est

$$Ag^+ + SCN^- \rightarrow AgSCN(s)$$

Calculez la fraction massique de As_2O_3 dans l'échantillon.

13-23. La thiourée contenue dans un échantillon de 1,455 g de matériau organique a été extraite par une solution diluée de H_2SO_4 et titrée par 37,31 mL de Hg^{2+} 0,009372 M selon la réaction

$$4(NH_2)_2CS + Hg^{2+} \rightarrow [(NH_2)_2CS]_4Hg^{2+}$$

Calculez la fraction massique de $(NH_2)_2CS$ dans l'échantillon.

13-24. Une solution de $Ba(OH)_2$ a été étalonnée par 0,1215 g d'acide benzoïque C_6H_5COOH (122,12 g/mol) de qualité étalon primaire. Un point de fin de titrage a été observé après addition de 43,25 mL de base.

(a) Calculez la concentration molaire de la base.

(b) Calculez l'écart-type de la concentration molaire si l'écart-type valait ± 0,3 mg pour la pesée et ± 0,02 mL pour la mesure du volume.

(c) En faisant l'hypothèse d'une erreur de –0,3 mg sur la pesée, calculez l'erreur systématique absolue et relative sur la concentration molaire.

***13-25.** On a déterminé la concentration en acétate d'éthyle dans une solution alcoolique en diluant un échantillon de 10,00 mL jusqu'à 100,00 mL. Un échantillon de 20,00 mL de la solution diluée a été traité à reflux par 40,00 mL de KOH 0,04672 M :

$$CH_3COOC_2H_5 + OH^- \rightarrow CH_3COO^- + C_2H_5OH$$

Après refroidissement, l'excès de OH^- a été titré en retour par 3,41 mL de H_2SO_4 0,05042 M. Calculez la quantité en grammes d'acétate d'éthyle (88,11 g/mol) dans l'échantillon.

13-26. Une solution de $Ba(OH)_2$ 0,1475 M a été utilisée pour titrer de l'acide acétique (60,05 g/mol) en solution aqueuse diluée. On a obtenu les résultats suivants.

Échantillon	Volume de l'échantillon/mL	Volume de $Ba(OH)_2$/mL
1	50,00	43,17
2	49,50	42,68
3	25,00	21,47
4	50,00	43,33

(a) Calculez le pourcentage (*m*/*v*) moyen d'acide acétique dans l'échantillon.

(b) Calculez l'écart-type des résultats.

(c) Calculez l'intervalle de confiance à 90% pour la moyenne.

(d) Au degré de confiance de 90%, pourrait-on écarter certains résultats ?

13-27. (a) Un échantillon de 0,3147 g de $Na_2C_2O_4$ de qualité étalon primaire a été dissous dans H_2SO_4 et titré par 31,67 mL de $KMnO_4$ dilué :

$$2MnO_4^- + 5C_2O_4^{2-} + 16H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 10CO_2\,(g) + 8H_2O$$

Calculez la concentration molaire dans la solution de $KMnO_4$.

(b) Le fer contenu dans 0,6656 g d'un échantillon de minerai a été réduit quantitativement à l'état +2 et ensuite titré par 26,75 mL de la solution de $KMnO_4$ du point (a). Calculez le pourcentage de Fe_2O_3 dans l'échantillon.

13-28. (a) Un échantillon de 0,1527 g de $AgNO_3$ étalon primaire a été dissous dans 502,3 g d'eau

distillée. Calculez la molarité massique de Ag^+ dans cette solution.

(b) La solution étalon décrite en (a) a été utilisée pour titrer un échantillon de 25,171 g d'une solution de KSCN. Le point de fin de titrage a été obtenu après addition de 24,615 g de la solution de $AgNO_3$. Calculez la molarité massique de la solution de KSCN.

(c) Les solutions décrites en (a) et (b) ont été utilisées pour doser le $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ dans un échantillon de 0,7120 g. On a ajouté 20,102 g du $AgNO_3$ à une solution de l'échantillon, et l'excès de $AgNO_3$ a été titré en retour par 7,543 g de la solution de KSCN. Calculez la fraction massique de $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ dans l'échantillon.

***13-29.** On a préparé une solution en dissolvant 7,48 g de $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (277,85 g/mol) dans assez d'eau pour atteindre 2,000 L. Calculez

(a) la concentration analytique molaire de $KCl \cdot MgCl_2$ dans cette solution.
(b) la concentration molaire en Mg^{2+}.
(c) la concentration molaire en Cl^-.
(d) le pourcentage (*m/v*) de $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$.
(e) le nombre de millimoles de Cl^- dans 25,0 mL de cette solution.
(f) la concentration de K^+ en ppm.

13-30. On a préparé une solution en dissolvant 367 mg de $K_3Fe(CN)_6$ (329,2 g/mol) dans assez d'eau pour atteindre 750,0 mL. Calculez

(a) la concentration analytique molaire de $K_3Fe(CN)_6$.
(b) la concentration molaire en K^+.
(c) la concentration molaire en $Fe(CN)_6^{3-}$.
(d) le pourcentage (*m/v*) de $K_3Fe(CN)_6$.
(e) le nombre de millimoles de K^+ dans 50,0 mL de cette solution.
(f) la concentration de $Fe(CN)_6^{3-}$ en ppm.

13-31. **Problème-défi.** Pour chacun des titrages acido-basiques suivants, calculez les concentrations en H_3O^+ et en OH^- à l'équivalence, et les volumes de réactif correspondant à ± 20,00 mL, ± 10,00 mL et ± 1,00 mL de l'équivalence. Construisez une courbe de titrage à partir des données, en portant la fonction p du cation en fonction du volume de réactif.

(a) 25,00 mL de HCl 0,05000 M par NaOH 0,02500 M
(b) 20,00 mL de HCl 0,06000 M par NaOH 0,03000 M
(c) 30,00 mL de H_2SO_4 0,07500 M par NaOH 0,1000 M
(d) 40,00 mL de NaOH 0,02500 M par HCl 0,05000 M
(e) 35,00 mL de Na_2CO_3 0,2000 M par HCl 0,2000 M.

CHAPITRE 14

Principes des titrages acido-basiques

Courtesy of HANNA Instruments

Les titrages acido-basiques sont largement utilisés pour déterminer les quantités d'acides et de bases. De plus, ils peuvent être employés pour contrôler l'avancement de réactions qui produisent ou consomment des ions hydrogène. Par exemple, en chimie clinique, on peut diagnostiquer la pancréatite en mesurant l'activité de la lipase sérique. Les lipases hydrolysent les triglycérides d'acides gras à longue chaîne. La réaction libère deux moles d'acide gras et une mole de β-monoglycéride pour chaque mole de triglycéride présent selon la réaction :

$$\text{triglycéride} \xrightarrow{\text{lipase}} \text{monoglycéride} + 2 \text{ acides gras}$$

On laisse la réaction évoluer pendant un certain temps, puis les acides gras libérés sont titrés par NaOH en utilisant la phénolphtaléine comme indicateur ou un pHmètre. La quantité d'acide gras produite en un temps donné est liée à l'activité de la lipase (voir chapitre 30). La procédure peut être entièrement automatisée avec un titrateur automatique comme on le voit ici.

Les équilibres acido-basiques sont polyvalents en chimie comme en sciences en général. Par exemple, la matière de ce chapitre et du chapitre 15 se base directement sur les réactions acido-basiques qui sont tellement importantes en biochimie et dans les autres sciences biologiques.

Les solutions étalons d'acides forts et de bases fortes sont largement utilisées pour doser des analytes qui sont eux-mêmes des acides ou des bases ou des analytes qui peuvent être transformés en ces espèces. Ce chapitre étudie les principes des titrages acido-basiques. De plus, on examine les courbes de titrage qui sont des graphiques du pH en fonction du volume de titrant, et on présente plusieurs exemples de calculs de pH.

14A SOLUTIONS ET INDICATEURS EMPLOYÉS DANS LES TITRAGES ACIDO-BASIQUES

Comme tous les titrages, les titrages acido-basiques dépendent d'une réaction chimique entre l'analyte et un réactif étalon. Il y a plusieurs types de titrages acido-basiques. Un des plus courants est le titrage d'un acide fort, comme l'acide chlorhydrique ou sulfurique, par une base forte, comme l'hydroxyde de sodium. Un autre type courant est le titrage d'un acide faible, comme l'acide acétique ou lactique, par une base forte. On peut aussi titrer des bases faibles, comme le cyanure de sodium ou le salicylate de sodium, par des acides forts.

Dans tous les titrages, on doit avoir une méthode pour déterminer le point d'équivalence chimique. En général, on utilise un indicateur chimique ou une méthode instrumentale pour situer le point de fin de titrage, que l'on espère très proche du point

d'équivalence. La discussion suivante porte sur les types de solutions étalons et les indicateurs chimiques utilisés dans les titrages acido-basiques.

14A-1 Les solutions étalons

Les solutions étalons utilisées dans les titrages acido-basiques sont des acides forts ou des bases fortes, car leurs réactions avec les analytes sont plus complètes que celles des acides et des bases faibles, ce qui entraîne des points de fin de titrage plus nets. Les solutions étalons acides sont préparées par dilution d'acide chlorhydrique, perchlorique ou sulfurique concentrés. On utilise rarement l'acide nitrique car ses propriétés oxydantes risquent d'induire des réactions secondaires indésirables. *Les solutions chaudes et concentrées d'acide sulfurique et d'acide perchlorique sont des oxydants puissants et sont très dangereuses.* Heureusement, les solutions froides et diluées de ces réactifs peuvent être utilisées au laboratoire de chimie analytique sans autre précaution spéciale qu'une protection des yeux.

Les réactifs étalons utilisés dans les titrages acido-basiques sont toujours des acides forts ou des bases fortes, le plus couramment HCl, $HClO_4$, H_2SO_4, NaOH et KOH. Les acides et les bases faibles ne sont jamais employés comme réactifs étalons parce que leurs réactions avec les analytes sont incomplètes.

Les solutions étalons de bases se préparent habituellement à partir des hydroxydes solides de sodium, de potassium et parfois de baryum. Dans ce cas également, il est impératif de se protéger les yeux lors de la manipulation de ces réactifs quelle qu'en soit la dilution.

14A-2 Les indicateurs acido-basiques

De nombreuses substances, tant naturelles que synthétiques, présentent des couleurs qui dépendent du pH de la solution dans laquelle on les a dissoutes. Certaines de ces substances, qui ont été utilisées pendant des siècles pour indiquer l'acidité ou l'alcalinité de l'eau, sont d'un usage courant en tant qu'indicateurs acido-basiques.

Pour une liste des indicateurs acido-basiques courants et de leurs couleurs, consultez la deuxième de couverture de cet ouvrage. Regardez aussi la planche en couleur 8 pour des photos montrant les couleurs et les zones de transition de 12 indicateurs courants.

Un indicateur acido-basique est un acide (ou une base) faible organique dont la forme non dissociée a une couleur différente de sa forme basique (ou acide) conjuguée. Par exemple, le comportement de l'indicateur acido-basique HIn peut se décrire par l'équilibre

$$\underset{\text{couleur acide}}{\mathrm{HIn}} + \mathrm{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{couleur basique}}{\mathrm{In^-}} + \mathrm{H_3O^+}$$

Dans cette réaction, la dissociation s'accompagne d'une modification de structure interne qui provoque le changement de couleur (par exemple, voir **figure 14-1**). L'équilibre d'un indicateur In de type basique est

$$\underset{\text{couleur basique}}{\mathrm{In}} + \mathrm{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{couleur acide}}{\mathrm{InH^+}} + \mathrm{OH^-}$$

Dans les paragraphes suivants, on présente le comportement des indicateurs de type acide. Les principes peuvent également être facilement adaptés aux indicateurs de type basique.

Pour la dissociation d'un indicateur de type acide, la constante d'équilibre s'exprime par

$$K_a = \frac{[\mathrm{H_3O^+}]\,[\mathrm{In^-}]}{[\mathrm{HIn}]} \tag{14-1}$$

que l'on peut transformer en

$$[\mathrm{H_3O^+}] = K_a \frac{[\mathrm{HIn}]}{[\mathrm{In^-}]} \tag{14-2}$$

On voit que la concentration en ion hydronium est proportionnelle au rapport entre les concentrations des formes acide et basique de l'indicateur, ce qui détermine la couleur de la solution.

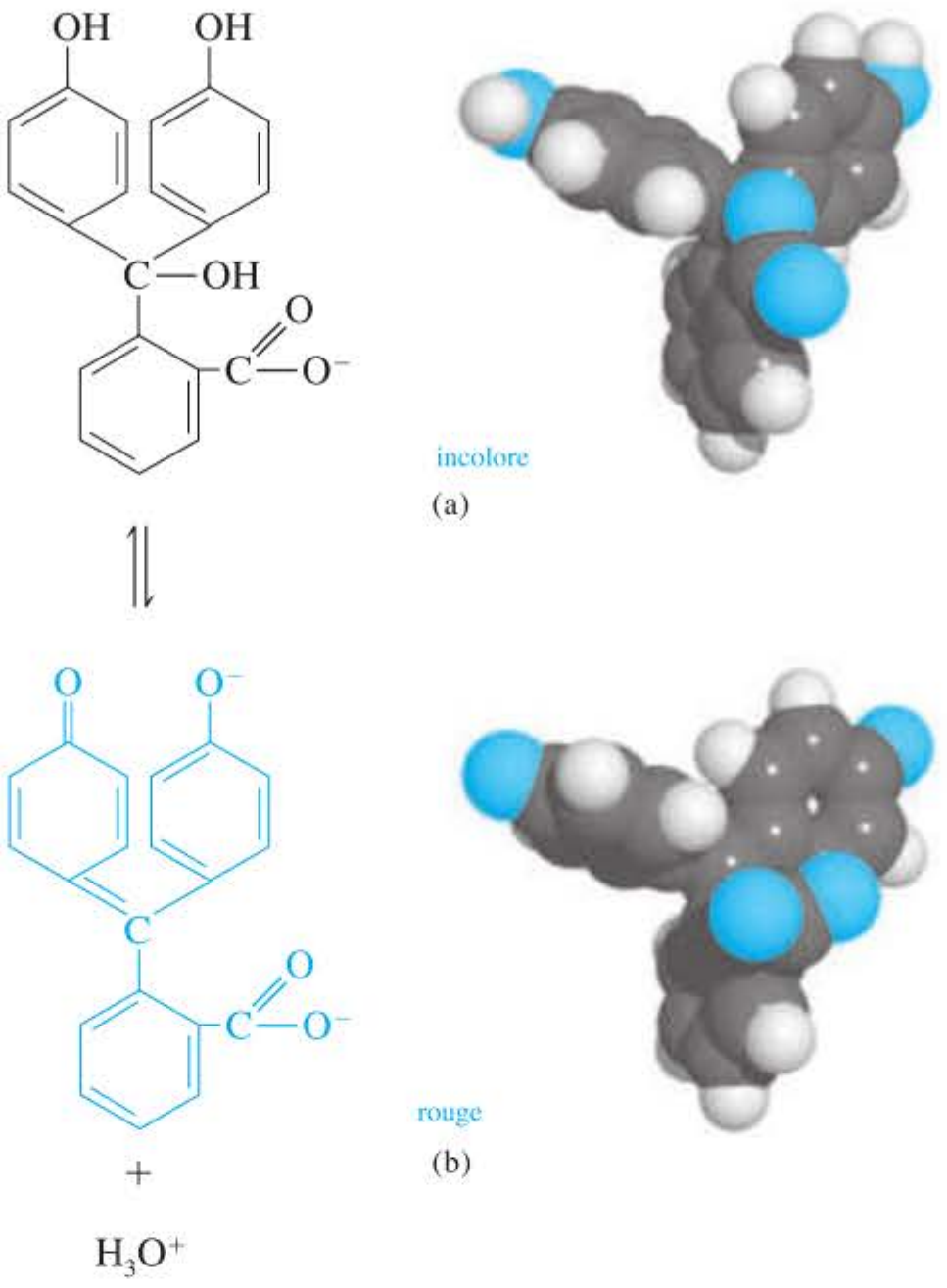


Figure 14-1 Changement de couleur et modèle moléculaire de la phénolphtaléine. (a) Forme acide après hydrolyse de la forme lactone. (b) Forme basique.

L'œil humain n'est pas très sensible à la variation de couleur d'une solution qui contient un mélange de HIn et de In^-, surtout lorsque le rapport $[HIn]/[In^-]$ est supérieur à 10 ou inférieur à 0,1. À cause de cette limitation, l'observateur moyen ne détecte une variation appréciable de la couleur que pour des rapports de concentrations compris entre environ 10 et 0,1. Pour des rapports plus grands ou plus petits, la couleur semble rester pratiquement constante pour l'œil humain. Par conséquent, on peut écrire que l'indicateur HIn ne présente sa couleur acide pure que si

$$\frac{[HIn]}{[In^-]} > \frac{10}{1}$$

et sa couleur basique que si

$$\frac{[HIn]}{[In^-]} \leq \frac{1}{10}$$

Pour des rapports compris entre ces deux valeurs, on observe une couleur intermédiaire. Ces rapports varient considérablement d'un indicateur à l'autre. De plus, la capacité de différencier les couleurs dépend de l'expérimentateur, le daltonisme constituant un cas extrême.

Si l'on introduit les deux rapports de concentration dans l'équation 14-2, on peut définir la zone de virage de l'indicateur, c'est-à-dire le domaine des concentrations en ion hydronium qui correspond au changement de couleur de l'indicateur. Pour la couleur acide,

$$[H_3O^+] = 10\,K_a$$

et pour la couleur basique,

$$[H_3O^+] = 0{,}1\ K_a$$

Pour délimiter la zone de virage de l'indicateur, on utilise le logarithme changé de signe (c'est-à-dire la fonction p) de ces deux expressions :

$$\text{pH (couleur acide)} = -\log (10\ K_a) = pK_a + 1$$

$$\text{pH (couleur basique)} = -\log (0{,}1\ K_a) = pK_a - 1$$

Pour la plupart des indicateurs acido-basiques, la zone de virage est environ égale à $pK_a \pm 1$.

$$\text{zone de virage de l'indicateur} = pK_a \pm 1 \qquad (14\text{-}3)$$

Cette expression montre qu'un indicateur dont la constante d'acidité vaut $1 \cdot 10^{-5}$ ($pK_a = 5$) change complètement de couleur lorsque le pH de la solution dans laquelle il est dissous passe de 4 à 6 (voir **figure 14-2**). On peut facilement établir une relation similaire pour un indicateur de type basique.

Erreurs de titrage avec les indicateurs acido-basiques

On rencontre deux types d'erreurs dans les titrages acido-basiques. Le premier est une erreur systématique qui se produit lorsque le pH de virage de l'indicateur ne coïncide pas avec le pH du point d'équivalence. En général, ce type d'erreur peut être minimisé par un choix judicieux de l'indicateur ou par une correction à blanc.

Le second type est une erreur aléatoire qui résulte de la limitation de l'œil humain à distinguer de manière reproductible la couleur intermédiaire de l'indicateur. L'importance de cette erreur dépend de la variation du pH par millilitre de réactif au point d'équivalence, de la concentration de l'indicateur et de la sensibilité de l'œil aux deux couleurs de l'indicateur. En moyenne, l'incertitude visuelle relative à un indicateur acido-basique est de l'ordre de ± 0,5 à ± 1 unité de pH. Cette incertitude peut souvent être réduite à ± 0,1 unité de pH en comparant la couleur de la solution titrée avec celle d'un étalon contenant la même quantité d'indicateur au pH approprié. Ces imprécisions ne sont que des ordres de grandeur, car elles varient largement d'un indicateur à l'autre autant que d'une personne à l'autre.

Paramètres qui influencent le comportement des indicateurs

L'intervalle de pH qui détermine le virage d'un indicateur dépend de la température, de la force ionique du milieu et de la présence de solvants organiques ou de particules colloïdales. Certains de ces facteurs, surtout les deux derniers, peuvent modifier la zone de virage de plus d'une unité de pH.[1]

Indicateurs acido-basiques usuels

La liste des indicateurs acido-basiques est longue et comprend de nombreux composés organiques. On dispose d'indicateurs qui ont des zones de virage dans pratiquement tout le domaine de pH. Le **tableau 14-1** présente quelques indicateurs usuels et leurs propriétés. Notez que les zones de virage couvrent de 1,1 à 2,2 unités de pH, la moyenne étant d'environ 1,6 unités. Sur le nuancier en deuxième de couverture de cet ouvrage, on montre les zones de transition de ces indicateurs et de plusieurs autres.

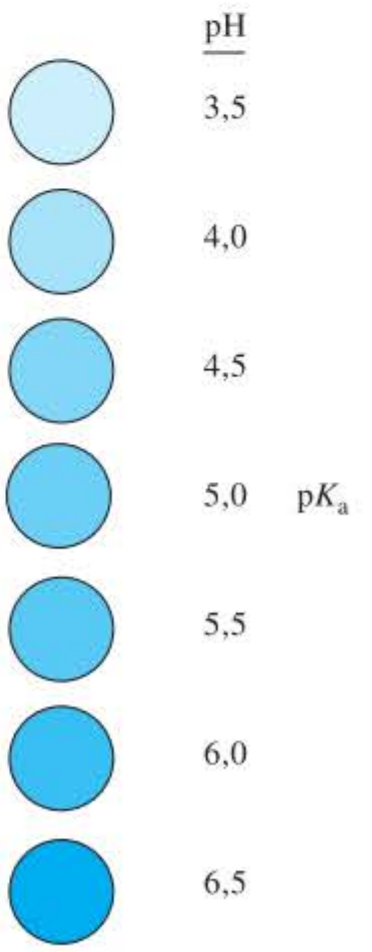


Figure 14-2 Couleur d'un indicateur en fonction du pH ($pK_a = 5{,}0$).

[1] Pour une discussion de ces effets, voir H. A. Laitinen et W. E. Harris, *Chemical Analysis*, 2e éd., p. 48-51. New York : McGraw-Hill, 1975.

TABLEAU 14-1

Quelques indicateurs acido-basiques importants

Nom usuel	Zone de virage /pH	pK_a*	Changement de couleur	Type d'indicateur†
Bleu de thymol	1,2–2,8	1,65	rouge à jaune	1
	8,0–9,6	8,96	jaune à bleu	
Jaune de méthyle	2,9–4,0		rouge à jaune	2
Méthylorange ou hélianthine	3,1–4,4	3,46‡	rouge à jaune	2
Vert de bromocrésol	3,8–5,4	4,66	jaune à bleu	1
Rouge de méthyle	4,2–6,3	5,00‡	rouge à jaune	2
Pourpre de bromocrésol	5,2–6,8	6,12	jaune à pourpre	1
Bleu de bromothymol	6,2–7,6	7,10	jaune à bleu	1
Rouge de phénol	6,8–8,4	7,81	jaune à rouge	1
Pourpre de crésol	7,6–9,2		jaune à pourpre	1
Phénolphtaléine	8,3–10,0		incolore à fuschia	1
Thymolphtaléine	9,3–10,5		incolore à bleu	1
Jaune d'alizarine	10–12		jaune à rouge	2

* À force ionique de 0,1.
† (1) Type acide : $HIn + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + In^-$; (2) Type basique : $In + H_2O \rightleftharpoons InH^+ + OH^-$
‡ Pour la réaction $HIn^+ + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + In$

14B TITRAGE DES ACIDES FORTS ET DES BASES FORTES

Dans une solution aqueuse d'acide fort, les ions hydronium ont deux origines : (1) la réaction de l'acide avec l'eau et (2) la dissociation de l'eau. Toutefois, à l'exception des solutions extrêmement diluées, la contribution de l'acide fort est de loin plus importante que celle du solvant. Dès lors, pour une solution de HCl dont la concentration est supérieure à 10^{-6} M, on peut écrire

Dans les solutions d'acide fort qui sont plus concentrées que environ $1 \cdot 10^{-6}$ M, on peut admettre que la concentration d'équilibre de H_3O^+ est égale à la concentration analytique de l'acide. On peut faire une hypothèse analogue pour $[OH^-]$ dans les solutions de bases fortes.

$$[H_3O^+] = c_{HCl} + [OH^-] \approx c_{HCl}$$

où $[OH^-]$ représente la contribution de la dissociation de l'eau à la concentration en ion hydronium. Une relation analogue s'applique à une solution de base forte, comme l'hydroxyde de sodium :

$$[OH^-] = c_{NaOH} + [H_3O^+] \approx c_{NaOH}$$

14B-1 Titrage d'un acide fort par une base forte

Avant le point d'équivalence, on calcule le pH à partir de la concentration molaire de l'acide qui n'a pas réagi.

Dans ce chapitre et les suivants, on va calculer des courbes *théoriques* de titrage du pH en fonction du volume de titrant. Il faut distinguer ces courbes construites en calculant les valeurs de pH et les courbes *expérimentales* de titrage obtenues au laboratoire. Pour construire la courbe de titrage théorique d'un acide fort par une base forte, il faut faire trois types de calculs qui correspondent chacun à une étape distincte du titrage : (1) avant l'équivalence, (2) à l'équivalence et (3) après l'équivalence. Avant l'équivalence, on calcule la concentration de l'acide à partir de sa concentration initiale et de la quantité de base ajoutée. À l'équivalence, les ions hydronium et hydroxyde sont présents en concentrations égales, et la concentration en ions hydronium se calcule directement à partir du produit ionique de l'eau, K_e. Après l'équivalence, on calcule la concentration analytique de la base en excès, et la concentration en ions hydroxyde est égale à la concentration analytique (ou à l'un de ses multiples).

Une manière pratique de transformer en pH les concentrations en hydroxyde consiste à prendre le logarithme négatif de chaque terme du produit ionique de l'eau, soit

$$K_e = [H_3O^+][OH^-]$$

Au point d'équivalence, la solution est neutre et pH = pOH. À 25°C, pH = pOH = 7,00.

$$-\log K_e = -\log [H_3O^+][OH^-] = -\log [H_3O^+] - \log [OH^-]$$

$$pK_e = pH + pOH$$

Après le point d'équivalence, on calcule d'abord le pOH, puis le pH. Souvenez-vous que, à 25°C, $pH = pK_e - pOH = 14{,}00 - pOH$

et, à 25°C,

$$-\log 10^{-14} = 14{,}00 = pH + pOH$$

EXEMPLE 14-1

Calculez la courbe de titrage de 50,00 mL de HCl 0,0500 M par NaOH 0,1000 M à 25°C.

Point initial

Avant toute addition de base, la solution est 0,0500 M en H_3O^+ et

$$pH = -\log [H_3O^+] = -\log 0{,}0500 = 1{,}30$$

Après addition de 10,00 mL de base

La concentration en ions hydronium diminue par suite de sa réaction avec la base et de la dilution. La concentration analytique de HCl restant, c_{HCl}, vaut donc

$$c_{HCl} = \frac{\text{nombre de mmol HCl restant après addition de NaOH}}{\text{volume total de solution}}$$

$$= \frac{\text{nombre de mmol HCl initial} - \text{nombre de mmol NaOH ajouté}}{\text{volume total de solution}}$$

$$= \frac{(50{,}00\ \text{mL} \times 0{,}0500\ \text{M}) - (10{,}00\ \text{mL} \times 0{,}1000\ \text{M})}{50{,}00\ \text{mL} + 10{,}00\ \text{mL}}$$

$$= \frac{(2{,}500\ \text{mmol} - 1{,}000\ \text{mmol})}{60{,}00\ \text{mL}} = 2{,}500 \cdot 10^{-2}\ \text{M}$$

$$[H_3O^+] = 2{,}500 \cdot 10^{-2}\ \text{M}$$

$$\text{et } pH = -\log [H_3O^+] = -\log (2{,}500 \cdot 10^{-2}) = 1{,}60$$

Notez que l'on donne habituellement le pH avec deux décimales dans les calculs des courbes de titrage. On obtient de la même manière d'autres points de la courbe représentative de la région qui précède le point d'équivalence. Les résultats de ces calculs sont donnés dans la deuxième colonne du **tableau 14-2**.

TABLEAU 14-2

Variations du pH au cours du titrage d'un acide fort par une base forte

	pH	
Volume de NaOH/mL	50,00 mL de HCl 0,0500 M titré par NaOH 0,1000 M	50,00 mL de HCl 0,000500 M titré par NaOH 0,001000 M
0,00	1,30	3,30
10,00	1,60	3,60
20,00	2,15	4,15
24,00	2,87	4,87
24,90	3,87	5,87
25,00	7,00	7,00
25,10	10,12	8,12
26,00	11,12	9,12
30,00	11,80	9,80

Après addition de 25,00 mL de base : le point d'équivalence

Au point d'équivalence, ni HCl, ni NaOH ne sont en excès, et les concentrations des ions hydronium et hydroxyde doivent être égales. En combinant cette égalité avec le produit ionique de l'eau, on obtient

$$[H_3O^+] = [OH^-] = \sqrt{K_e} = \sqrt{1,00 \cdot 10^{-14}} = 1,00 \cdot 10^{-7}\ M$$

$$pH = -\log [H_3O^+] = -\log (1,00 \cdot 10^{-7}) = 7,00$$

Après addition de 25,10 mL de base

La solution contient maintenant un excès de NaOH, et on peut écrire

$$c_{NaOH} = \frac{\text{nombre de mmol NaOH ajouté} - \text{nombre de mmol HCl initial}}{\text{volume total de solution}}$$

$$= \frac{(25,10\ mL \times 0,1000\ M) - (50,00\ mL \times 0,0500\ M)}{75,10\ mL} = 1,33 \cdot 10^{-4}\ M$$

La concentration d'équilibre de l'ion hydroxyde vaut

$$[OH^-] = c_{NaOH} = 1,33 \cdot 10^{-4}\ M$$

$$pOH = -\log[OH^-] = -\log(1,33 \cdot 10^{-4}) = 3,88$$

$$pH = 14,00 - pOH = 14,00 - 3,88 = 10,12$$

On calcule de la même manière des valeurs supplémentaires au delà du point d'équivalence. Les résultats de ces calculs figurent dans les trois dernières lignes du tableau 14-2.

ENCADRÉ 14-1

Calcul des courbes de titrage à l'aide de l'équation du bilan des charges

Dans l'exemple 14-1, on a établi une courbe de titrage acido-basique à partir de la stœchiométrie de la réaction. On peut montrer que tous les points de cette courbe peuvent également être calculés sur base de l'équation du bilan des charges.

Pour le système traité dans l'exemple 14-1, l'équation du bilan des charges est donnée par

$$[H_3O^+] + [Na^+] = [OH^-] + [Cl^-]$$

Les concentrations des ions sodium et chlorure sont données par

$$[\mathrm{Na^+}] = \frac{V_{\mathrm{NaOH}} c^0_{\mathrm{NaOH}}}{V_{\mathrm{NaOH}} + V_{\mathrm{HCl}}}$$

$$[\mathrm{Cl^-}] = \frac{V_{\mathrm{HCl}} c^0_{\mathrm{HCl}}}{V_{\mathrm{NaOH}} + V_{\mathrm{HCl}}}$$

où c^0_{NaOH} et c^0_{HCl} sont respectivement les concentration en base et en acide.
On peut réécrire la première équation sous la forme

$$[\mathrm{H_3O^+}] = [\mathrm{OH^-}] + [\mathrm{Cl^-}] - [\mathrm{Na^+}]$$

Pour des volumes de NaOH proches du point d'équivalence, $[\mathrm{OH^-}] \ll [\mathrm{Cl^-}]$, de sorte que

$$[\mathrm{H_3O^+}] \approx [\mathrm{Cl^-}] - [\mathrm{Na^+}] \approx c_{\mathrm{HCl}}$$

et

$$[\mathrm{H_3O^+}] = \frac{V_{\mathrm{HCl}} c^0_{\mathrm{HCl}}}{V_{\mathrm{HCl}} + V_{\mathrm{NaOH}}} - \frac{V_{\mathrm{NaOH}} c^0_{\mathrm{NaOH}}}{V_{\mathrm{HCl}} + V_{\mathrm{NaOH}}} = \frac{V_{\mathrm{HCl}} c^0_{\mathrm{HCl}} - V_{\mathrm{NaOH}} c^0_{\mathrm{NaOH}}}{V_{\mathrm{HCl}} + V_{\mathrm{NaOH}}}$$

Au point d'équivalence $[\mathrm{Na^+}] = [\mathrm{Cl^-}]$, et

$$[\mathrm{H_3O^+}] = [\mathrm{OH^-}]$$

$$[\mathrm{H_3O^+}] = \sqrt{K_{\mathrm{e}}}$$

Au-delà du point d'équivalence, $[\mathrm{H_3O^+}] \ll [\mathrm{Na^+}]$, et l'équation initiale devient

$$[\mathrm{OH^-}] \approx [\mathrm{Na^+}] - [\mathrm{Cl^-}] \approx c_{\mathrm{NaOH}}$$

$$= \frac{V_{\mathrm{NaOH}} c^0_{\mathrm{NaOH}}}{V_{\mathrm{NaOH}} + V_{\mathrm{HCl}}} - \frac{V_{\mathrm{HCl}} c^0_{\mathrm{HCl}}}{V_{\mathrm{NaOH}} + V_{\mathrm{HCl}}} = \frac{V_{\mathrm{NaOH}} c^0_{\mathrm{NaOH}} - V_{\mathrm{HCl}} c^0_{\mathrm{HCl}}}{V_{\mathrm{NaOH}} + V_{\mathrm{HCl}}}$$

Effet de la concentration

Les effets de la concentration du réactif et de l'analyte sur les courbes de titrage des acides forts sont illustrés par les deux séries de données du tableau 14-2 et par les courbes de la **figure 14-3**. Avec NaOH 0,1 M comme titrant (courbe *A*), le saut de pH dans la région du point d'équivalence est important. Avec NaOH 0,001 M (courbe *B*), le saut de pH est nettement plus petit mais encore prononcé.

Choix d'un indicateur

La figure 14-3 montre que le choix d'un indicateur n'est pas critique lorsque la concentration du réactif est environ 0,1 M. Dans ce cas, les différences de volume pour les titrages avec chacun des trois indicateurs utilisés sont du même ordre de grandeur que les incertitudes associées à la lecture de la burette, et sont donc négligeables. Toutefois, le vert de bromocrésol ne convient pas pour un titrage qui utiliserait un réactif 0,001 M car sa couleur commencerait à virer environ 5 mL avant le point d'équivalence. L'utilisation de la phénolphtaléine est sujette à des objections similaires. Dès lors, le bleu de bromothymol est le seul des trois indicateurs qui fournisse un point de fin de titrage satisfaisant avec une erreur systématique minimale lors du titrage de NaOH 0,001 M.

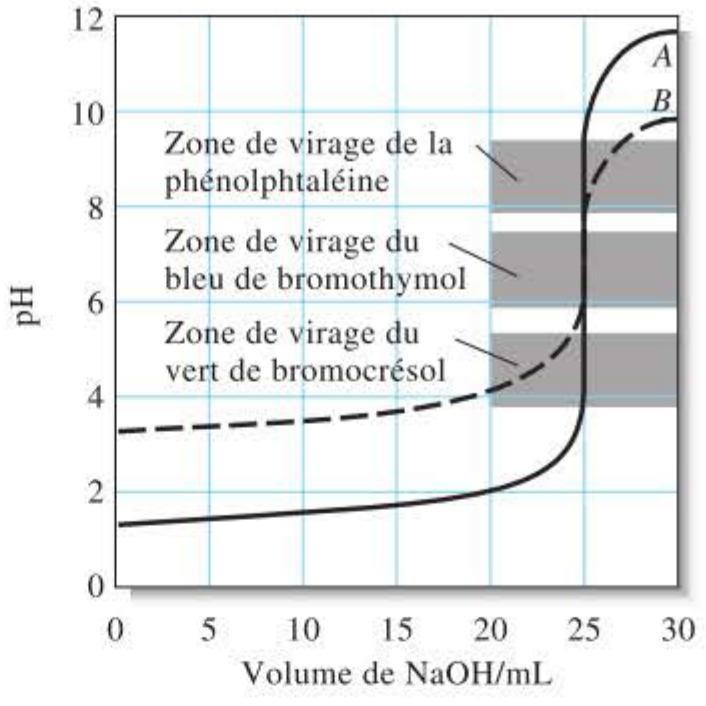


Figure 14-3 Courbes de titrage de HCl par NaOH. Courbe *A* : 50,00 mL de HCl 0,0500 M titrés par NaOH 0,1000 M. Courbe *B* : 50,00 mL de HCl 0,000500 M titrés par NaOH 0,001000 M.

14B-2 Titrage d'une base forte par un acide fort

Les courbes de titrage des bases fortes se calculent d'une manière analogue à celles des acides forts. Avant le point d'équivalence, la solution est basique et la concentration en ions hydroxyde est numériquement égale à la molarité analytique de la base. La solution est neutre au point d'équivalence et devient acide après le point d'équivalence : la concentration en ions hydronium est alors égale à la concentration analytique de l'acide fort en excès.

EXEMPLE 14-2

Calculez le pH au cours du titrage de 50,00 mL de NaOH 0,0500 M par HCl 0,1000 M à 25°C après l'addition des volumes de réactif suivants : (a) 24,50 mL, (b) 25,00 mL, (c) 25,50 mL.

Solution

(a) Après addition de 24,50 mL, $[H_3O^+]$ est très faible et ne peut pas être calculé à partir de considérations stœchiométriques, mais peut être obtenu à partir de $[OH^-]$:

$$[OH^-] = c_{NaOH} = \frac{\text{nombre de mmol NaOH initial} - \text{nombre de mmol HCl ajouté}}{\text{volume total de solution}}$$

$$= \frac{50,00 \times 0,0500 - 24,50 \times 0,1000}{50,00 + 24,50} = 6,71 \cdot 10^{-4}\,\text{M}$$

$$[H_3O^+] = K_e/(6,71 \cdot 10^{-4}) = (1,00 \cdot 10^{-14})/(6,71 \cdot 10^{-4})$$

$$= 1,49 \cdot 10^{-11}\,\text{M}$$

$$\text{pH} = -\log (1,49 \cdot 10^{-11}) = 10,83$$

(b) Après addition de 25,00 mL, on est au point d'équivalence où $[H_3O^+] = [OH^-]$

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_e} = \sqrt{1,00 \cdot 10^{-14}} = 1,00 \cdot 10^{-7}\,\text{M}$$

$$\text{pH} = -\log (1,00 \cdot 10^{-7}) = 7,00$$

(c) Après addition de 25,50 mL,

$$[H_3O^+] = c_{HCl} = \frac{25{,}50 \times 0{,}1000 - 50{,}00 \times 0{,}0500}{75{,}50}$$

$$= 6{,}62 \cdot 10^{-4}\ \text{M}$$

$$\text{pH} = -\log(6{,}62 \cdot 10^{-4}) = 3{,}18$$

Les courbes de titrage de NaOH 0,0500 M et 0,00500 M par HCl 0,1000 M et 0,01000 M sont représentées sur la **figure 14-4**. Le choix d'un indicateur obéit aux mêmes critères que pour le titrage d'un acide fort par une base forte.

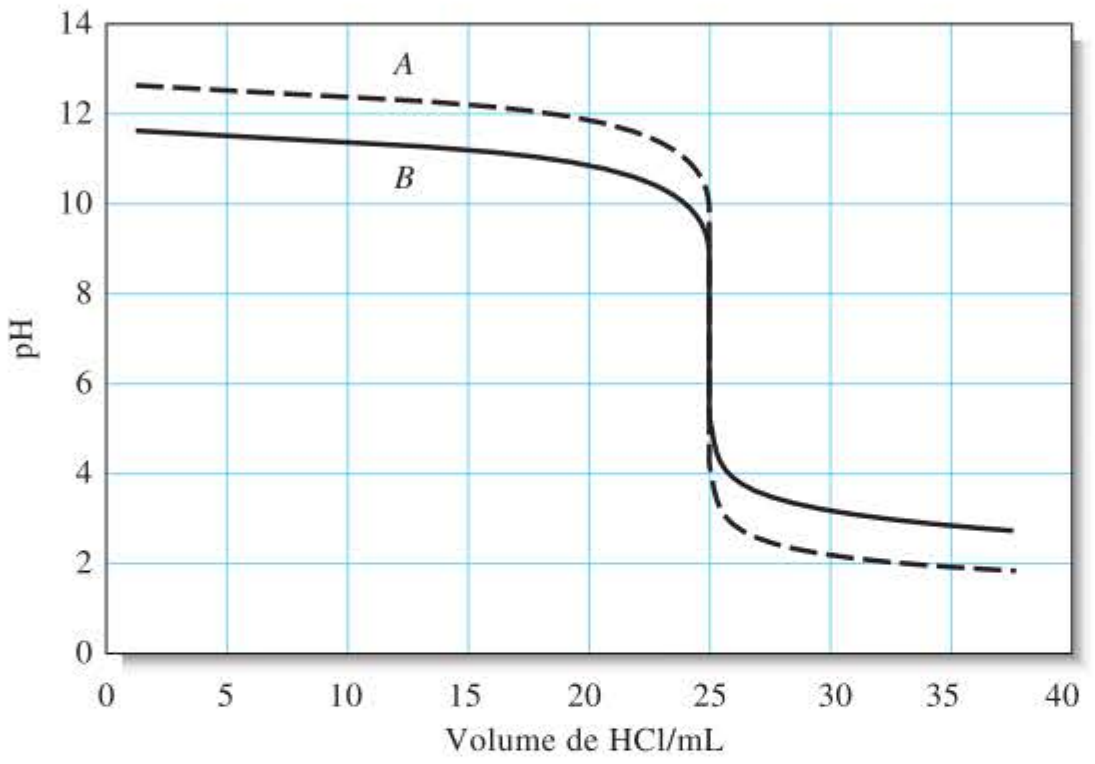


Figure 14-4 Courbes de titrage de NaOH par HCl. Courbe *A* : 50,00 mL de NaOH 0,0500 M titrés par HCl 0,1000 M. Courbe *B* : 50,00 mL de NaOH 0,00500 M titrés par HCl 0,01000 M.

ENCADRÉ 14-2

Les chiffres significatifs dans les calculs des courbes de titrage

Les concentrations calculées dans la région du point d'équivalence des courbes de titrage sont généralement peu précises car elles sont basées sur de petites différences entre de grands nombres. Ainsi, dans le calcul de c_{NaOH} après l'addition de 25,10 mL de NaOH dans l'exemple 14-1, le numérateur (2,510 – 2,500 = 0,010) n'a que deux chiffres significatifs. Toutefois, pour minimiser l'erreur d'arrondi, on a gardé trois chiffres significatifs dans la valeur de c_{NaOH} ($1{,}33 \cdot 10^{-4}$) et on n'a arrondi qu'après le calcul du pOH et du pH.

Lorsqu'on arrondit les valeurs calculées des fonctions p, il faut se rappeler (voir paragraphe 6D-2) que c'est *la mantisse d'un logarithme* (c'est-à-dire les chiffres à droite de la virgule) *qui doit être arrondie en n'en conservant que les chiffres significatifs*, parce que la caractéristique (les chiffres situés à gauche de la virgule) ne sert qu'à localiser la virgule. Heureusement, les grandes variations des fonctions p, caractéristiques de la plupart des points d'équivalence, ne sont pas limitées par la précision des données calculées. En général, lors du calcul des données d'une courbe de titrage, on arrondit les valeurs des fonctions p à deux chiffres après la virgule.

Résumé de la feuille de calcul Dans le chapitre 7 de *Applications of Microsoft ® Excel in Analytical Chemistry*, 2e éd., on voit d'abord les titrages acide fort/base forte. On utilise l'approche stœchiométrique et l'approche de l'équation du bilan des charges pour calculer le pH de plusieurs points de ces titrages. On utilise ensuite les fonctions graphiques d'Excel pour préparer les courbes de titrage de ces systèmes.

14C COURBES DE TITRAGE DES ACIDES FAIBLES

On a besoin de quatre types de calculs différents pour établir la courbe de titrage d'un acide faible (ou d'une base faible).

1. Au début, la solution ne contient qu'un acide faible (ou une base faible), et le pH se calcule à partir de la concentration de ce soluté et de sa constante de dissociation.
2. Après l'addition de différents volumes du réactif titrant (dans tout le domaine qui précède le point d'équivalence), la solution consiste en une série de tampons. On peut calculer le pH de chaque tampon à partir des concentrations résiduelles de l'acide (ou de la base) faible et des concentrations analytiques de la base (ou de l'acide) conjuguée.
3. Au point d'équivalence, la solution ne contient que le conjugué de l'acide faible ou de la base faible qui est titré (c'est-à-dire un sel) et le pH se calcule à partir de la concentration de ce produit.
4. Au-delà du point d'équivalence, l'excès de base ou d'acide fort masque le caractère basique ou acide du produit de la réaction si bien que le pH dépend essentiellement de la concentration du réactif titrant présent en excès.

Les courbes de titrage des acides forts et des acides faibles sont identiques au-delà du point d'équivalence. Il en est de même pour les bases fortes et les bases faibles.

EXEMPLE 14-3

Calculez la courbe de titrage de 50,00 mL d'acide acétique 0,1000 M (HOAc) par de l'hydroxyde de sodium 0,1000 M à 25°C.

pH initial

Il faut d'abord calculer le pH d'une solution 0,1000 M en HOAc à l'aide de l'équation 9-22.

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_a c_{HOAc}} = \sqrt{1,75 \cdot 10^{-5} \times 0,1000} = 1,32 \cdot 10^{-3}\ M$$

$$pH = -\log (1,32 \cdot 10^{-3}) = 2,88$$

pH après addition de 10,00 mL de base

Dans ce cas, il s'est formé une solution tampon constituée de NaOAc et HOAc. Les concentrations analytiques des deux constituants sont

$$c_{HOAc} = \frac{(50,00\ mL \times 0,1000\ M) - (10,00\ mL \times 0,1000\ M)}{50,00\ mL + 10,00\ mL} = \frac{4,000}{60,00}\ M$$

$$c_{NaOAc} = \frac{10,00\ mL \times 0,1000\ M}{50,00\ mL + 10,00\ mL} = \frac{1,000}{60,00}\ M$$

Ensuite, on remplace les concentrations de HOAc et de OAc^- par ces valeurs dans l'expression de la constante de dissociation de l'acide acétique, et on obtient

$$K_a = \frac{[H_3O^+]\left(1,000 / \cancel{60,00}\right)}{\left(4,000 / \cancel{60,00}\right)} = 1,75 \cdot 10^{-5}$$

$$[H_3O^+] = 7,00 \cdot 10^{-5}\ M$$

$$pH = 4,15$$

Notez que le volume total de solution est présent au numérateur et au dénominateur et se simplifie dans l'expression de $[H_3O^+]$. Des calculs analogues à celui-ci permettent d'obtenir les points de la courbe dans toute la région tampon. Les résultats de ces calculs sont présentés dans la colonne 2 du **tableau 14-3**.

TABLEAU 14-3

Variations du pH au cours du titrage d'un acide faible par une base forte

	pH	
Volume de NaOH/mL	50,00 mL de HOAc 0,1000 M titré par NaOH 0,1000 M	50,00 mL de HOAc 0,001000 M titré par NaOH 0,001000 M
0,00	2,88	3,91
10,00	4,16	4,30
25,00	4,76	4,80
40,00	5,36	5,38
49,00	6,45	6,46
49,90	7,46	7,47
50,00	8,73	7,73
50,10	10,00	8,09
51,00	11,00	9,00
60,00	11,96	9,96
70,00	12,22	10,25

pH après addition de 25,00 mL de base

Comme dans le calcul précédent, les concentrations analytiques des deux constituants valent

$$c_{\text{HOAc}} = \frac{(50{,}00\ \text{mL} \times 0{,}1000\ \text{M}) - (25{,}00\ \text{mL} \times 0{,}1000\ \text{M})}{50{,}00\ \text{mL} + 25{,}00\ \text{mL}} = \frac{2{,}500}{75{,}00}\ \text{M}$$

$$c_{\text{NaOAc}} = \frac{25{,}00\ \text{mL} \times 0{,}1000\ \text{M}}{50{,}00\ \text{mL} + 25{,}00\ \text{mL}} = \frac{2{,}500}{75{,}00}\ \text{M}$$

Ensuite, on remplace les concentrations de HOAc et de OAc^- par ces valeurs dans l'expression de la constante de dissociation de l'acide acétique, et on obtient

$$K_a = \frac{[H_3O^+]\left(2{,}500 \,/\, 75{,}00\right)}{\left(2{,}500 \,/\, 75{,}00\right)} = 1{,}75 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a = -\log\left(1{,}75 \cdot 10^{-5}\right) = 4{,}76$$

À ce point de demi-équivalence, les concentrations analytiques de l'acide et de sa base conjuguée se simplifient dans l'expression de $[H_3O^+]$.

pH au point d'équivalence

Au point d'équivalence, tout l'acide acétique a été transformé en acétate de sodium. La solution est donc semblable à celle que l'on aurait obtenue en dissolvant NaOAc dans l'eau, et le calcul du pH est identique à celui de l'exemple 9-10 (page 218) pour une base faible. Dans cet exemple, la concentration de NaOAc vaut

$$c_{\text{NaOAc}} = \frac{50{,}00\ \text{mL} \times 0{,}1000\ \text{M}}{100{,}00\ \text{mL}} = 0{,}0500\ \text{M}$$

Donc,

$$OAc^- + H_2O \rightleftharpoons HOAc + OH^-$$

$$[OH^-] = [HOAc]$$

$$[OAc^-] = 0{,}0500 - [OH^-] \approx 0{,}0500\ \text{M}$$

En portant cette valeur dans l'expression de la constante de basicité de OAc^-, on obtient

$$\frac{[OH^-]^2}{0,0500} = \frac{K_e}{K_a} = \frac{1,00 \cdot 10^{-14}}{1,75 \cdot 10^{-5}} = 5,71 \cdot 10^{-10}$$

$$[OH^-] = \sqrt{0,0500 \times 5,71 \cdot 10^{-10}} = 5,34 \cdot 10^{-6}\ \text{M}$$

$$\text{pH} = 14,00 - (-\log 5,34 \cdot 10^{-6}) = 8,73$$

Notez que le pH au point d'équivalence de ce titrage est supérieur à 7. La solution est alcaline. La solution d'un sel d'acide faible est toujours basique.

pH après addition de 50,10 mL de base

Après addition de 50,10 mL de NaOH, les ions hydroxyde proviennent à la fois de l'excès de base et des ions acétate. Toutefois, la contribution de ces derniers est faible, car l'excès de base forte s'oppose à leur réaction avec l'eau. Ceci est évident puisque la concentration en ion hydroxyde au point d'équivalence n'est que de $5,34 \cdot 10^{-6}$ M ; en présence d'un léger excès de base forte, la contribution de la réaction de l'acétate est encore plus faible. Dès lors, on a

$$[OH^-] \approx c_{NaOH} = \frac{50,10\ \text{mL} \times 0,1000\ \text{M} - 50,00\ \text{mL} \times 0,1000\ \text{M}}{50,00\ \text{mL} + 50,10\ \text{mL}}$$

$$= 9,99 \cdot 10^{-5}\ \text{M}$$

$$\text{pH} = 14,00 - (-\log 9,99 \cdot 10^{-5}) = 10,00$$

Notez que, dans la région située au-delà du point d'équivalence, la courbe de titrage d'un acide faible par une base forte est identique à celle d'un acide fort par une base forte.

Le **tableau 14-3** et la **figure 14-5** comparent les valeurs de pH calculées dans cet exemple avec un titrage de solutions plus diluées. Dans une solution diluée, quelques hypothèses faites dans cet exemple ne sont pas valables. L'effet de la concentration est discuté dans le paragraphe 14C-1.

Au point de demi-équivalence du titrage d'un acide faible, $[H_3O^+] = K_a$ ou $\text{pH} = \text{p}K_a$.

Notez d'après l'exemple 14-3 que les concentrations analytiques de l'acide et de sa base conjuguée sont égales à la demi-équivalence (après l'addition d'exactement 25,00 mL de base dans ce cas). Dès lors, ces termes se simplifient dans l'expression de la constante d'équilibre et la valeur de la concentration en ions hydronium est égale à celle de la constante de dissociation de l'acide. De même, lors du titrage d'une base faible, la valeur de la concentration en ions hydroxyde à la demi-équivalence est égale à celle de la constante de dissociation de la base. En outre, le pouvoir tampon des solutions est maximal à ce point. Ces points, souvent appelés les **points de demi-équivalence,** sont utilisés pour déterminer les constantes de dissociation comme on en discute dans l'encadré 14-3.

Au point de demi-équivalence du titrage d'une base faible, $[OH^-] = K_b$ ou $\text{pOH} = \text{p}K_b$.

ENCADRÉ 14-3

Détermination des constantes de dissociation des acides et des bases faibles

Les constantes de dissociation des acides faibles et des bases faibles sont souvent déterminées en mesurant l'évolution du pH de la solution au cours du titrage de l'acide ou de la base. Ces mesures sont effectuées à l'aide d'un pH-mètre et d'une électrode de verre (voir paragraphe 21D-3). On enregistre la courbe de titrage entre le pH initial et le point de fin de titrage.

Le pH que l'on obtient à la demi-équivalence est utilisé pour obtenir la constante de dissociation. Pour un acide, la valeur du pH mesuré lorsque la moitié de l'acide est neutralisé est égale à son pK_a. Pour une base faible, le pH à la demi-équivalence doit être transformé en pOH qui est égal à son pK_b.

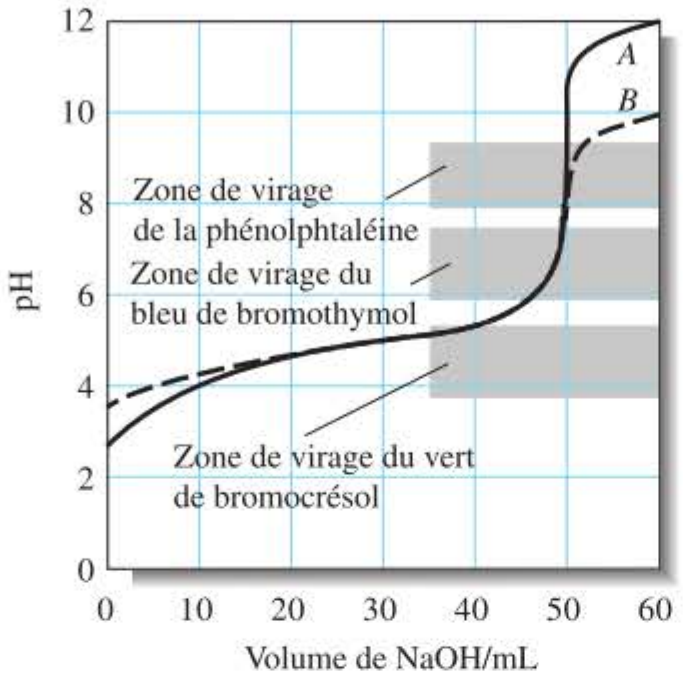


Figure 14-5 Courbe de titrage de l'acide acétique par l'hydroxyde de sodium. Courbe *A* : acide 0,1000 M et base 0,1000 M. Courbe *B* : acide 0,001000 M et base 0,001000 M.

14C-1 Effet de la concentration

La deuxième et la troisième colonnes du tableau 14-3 contiennent des valeurs de pH lors du titrage d'acide acétique 0,1000 M et 0,001000 M par des solutions d'hydroxyde de sodium de concentrations identiques. Lors du calcul des valeurs relatives à l'acide le plus dilué, aucune des approximations utilisées dans l'exemple 14-3 n'est valable, et il faut résoudre une équation du deuxième degré jusqu'au point d'équivalence. Après le point d'équivalence, l'excès de OH^- l'emporte, et un simple calcul suffit.

❮ DÉFI : Montrez que les valeurs de pH de la troisième colonne du tableau 14-3 sont correctes.

La figure 14-5 est un graphique des valeurs du tableau 14-3. Notez que, pour la solution la plus diluée (courbe *B*), le pH initial est le plus élevé et le pH au point d'équivalence le plus bas. Cependant, pour les volumes titrants intermédiaires, les valeurs de pH ne diffèrent que très peu l'une de l'autre à cause de l'effet tampon exercé par le système acide acétique-acétate de sodium qui est présent dans cette zone. La figure 14-5 est une confirmation graphique de ce que le pH des tampons est pratiquement indépendant de la dilution. Notez que le saut de pH au voisinage du point d'équivalence est plus petit pour des concentrations plus faibles en analyte et en réactif. Cet effet est analogue à l'effet observé lors du titrage d'un acide fort par une base forte (voir figure 14-3).

14C-2 Effet de la valeur de la constante de dissociation

La **figure 14-6** montre les courbes de titrage de solutions 0,1000 M d'acides qui ont différentes constantes de dissociation. Notez que le saut de pH au voisinage du point d'équivalence est d'autant plus petit que l'acide est plus faible, c'est-à-dire que la constante d'équilibre de la réaction entre l'acide et la base est moins élevée.

14C-3 Choix d'un indicateur : un titrage est-il possible ?

Les figures 14-5 et 14-6 montrent que le choix d'un indicateur pour le titrage d'un acide faible est plus limité que pour un acide fort. Ainsi, la figure 14-5 indique que le vert de bromocrésol ne convient absolument pas pour le titrage de l'acide acétique 0,1000 M. Le bleu de bromothymol ne convient pas non plus puisque sa

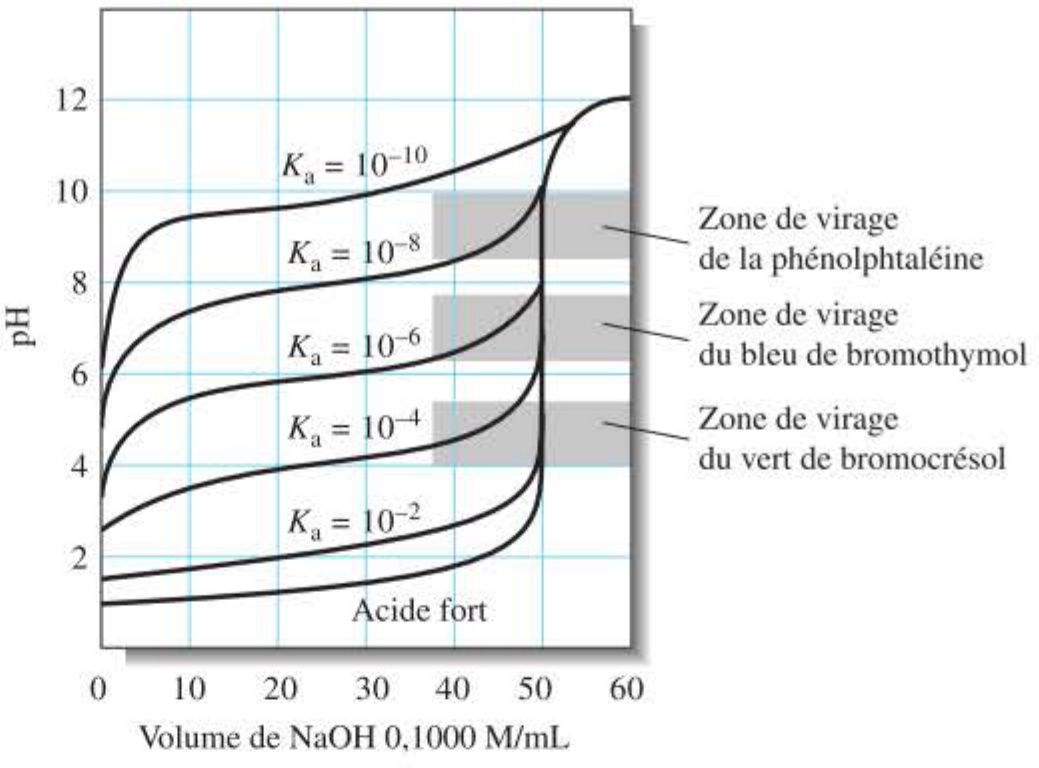


Figure 14-6 Effet de la force de l'acide (la constante de dissociation) sur les courbes de titrage. Chaque courbe représente le titrage de 50,00 mL d'acide faible 0,1000 M par une base forte 0,1000 M.

zone de virage correspond à l'addition de 47 à 50 mL de base 0,1000 M. Par contre, un indicateur qui vire en milieu basique, comme la phénolphtaléine, donne un point de fin de titrage net avec une erreur de titrage minimale.

Lors du titrage de l'acide acétique 0,001000 M (figure 14-5, courbe *B*), le saut de pH au point de fin de titrage est tellement petit qu'il faut s'attendre à une importante erreur de titrage, quel que soit l'indicateur. Toutefois, en utilisant un indicateur dont la zone de virage se situe entre celle de la phénolphtaléine et celle du bleu de bromothymol, et en comparant la couleur de la solution à celle d'une série d'étalons, on peut déterminer le point de fin de titrage avec une précision correcte (un écart-type de quelques pour-cent).

La figure 14-6 illustre les problèmes similaires qui apparaissent lorsque la force de l'acide titré diminue. On peut obtenir une précision de l'ordre de ± 2‰ lors du titrage d'une solution 0,1000 M d'acide qui a une constante de dissociation de 10^{-8} à condition de disposer d'étalons de couleur adéquats. Pour des solutions plus concentrées, on peut titrer des acides plus faibles avec une précision raisonnable.

ENCADRÉ 14-4

Équation directrice pour les titrages acide faible/base forte

Pour les titrages acide faible/base forte, on utilise une seule équation directrice pour trouver la concentration en H_3O^+ tout au long du titrage. Comme exemple, on prend le titrage d'un acide faible hypothétique HA (constante de dissociation K_a) par une base forte NaOH. On considère que V_{HA} mL de HA c^0_{HA} M sont titrés par NaOH c^0_{NaOH} M. En tout point du titrage, on peut écrire l'équation du bilan des charges sous la forme

$$[Na^+] + [H_3O^+] = [A^-] + [OH^-]$$

On va effectuer des substitutions pour obtenir une équation de $[H_3O^+]$ en fonction de V_{NaOH}, le volume de NaOH ajouté. On peut exprimer la concentration en ions sodium par le nombre de millimoles de NaOH ajoutées divisé par le volume total de solution, soit

$$\left[Na^+\right] = \frac{c^0_{NaOH} V_{NaOH}}{V_{NaOH} + V_{HA}}$$

Le bilan de matière donne c_T, la concentration totale des espèces qui contiennent A, soit

$$c_T = [HA][HA] + \left[A^-\right] = \frac{\left[A^-\right]\left[H_3O^+\right]}{K_a} + \left[A^-\right]$$

La résolution de cette équation donne

$$[A^-] = \left(\frac{K_a}{[H_3O^+] + K_a} \right) c_T$$

Si l'on combine ces deux dernières équations avec l'équation du bilan des charges, on obtient

$$[Na^+] + [H_3O^+] = \frac{c_T K_a}{[H_3O^+] + K_a} + \frac{K_e}{[H_3O^+]}$$

En remaniant cette équation, on obtient une équation directrice pour tout le titrage :

$$[H_3O^+]^3 + (K_a + [Na^+])[H_3O^+]^2 + (K_a[Na^+] - c_T K_a - K_e)[H_3O^+] - K_e K_a = 0$$

On doit résoudre cette équation cubique pour chaque volume de NaOH ajouté. Les feuilles de calcul permettent de simplifier cette tâche. Les valeurs de concentration en H_3O^+ obtenues sont ensuite transformées en valeurs de pH de la manière habituelle pour obtenir une courbe de titrage du pH en fonction du volume de NaOH.

Notez que l'on peut également établir une équation directrice en calculant $[Na^+]$ dans la gamme de pH choisie. La $[Na^+]$ est directement liée au volume ajouté par la deuxième équation de cet encadré.

Résumé de la feuille de calcul Dans la partie des titrages acide faible/base forte du chapitre 7 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*, 2e éd., on utilise la méthode stœchiométrique et une approche d'équation directrice pour effectuer les calculs et tracer la courbe de titrage d'un acide faible par une base forte. On emploie **Valeur Cible** d'Excel pour résoudre l'expression du bilan des charges pour la concentration en H_3O^+ et le pH.

14D COURBES DE TITRAGE DES BASES FAIBLES

Les calculs utilisés pour tracer la courbe de titrage d'une base faible sont analogues à ceux d'un acide faible, comme le montre l'exemple 14-4.

EXEMPLE 14-4

Une prise de 50,00 mL de NaCN 0,0500 M (K_a de HCN = $6,2 \cdot 10^{-10}$) est titrée par HCl 0,1000 M. La réaction s'écrit

$$CN^- + H_3O^+ \rightarrow HCN + H_2O$$

Calculez le pH après addition de (a) 0,00, (b) 10,00, (c) 25,00 et (d) 26,00 mL d'acide.

Solution

(a) **0,00 mL de réactif**

On peut calculer le pH d'une solution de NaCN par la méthode utilisée dans l'exemple 9-10, page 218 :

$$CN^- + H_2O \rightleftharpoons HCN + OH^-$$

$$K_b = \frac{[OH^-][HCN]}{[CN^-]} = \frac{K_e}{K_a} = \frac{1,00 \cdot 10^{-14}}{6,2 \cdot 10^{-10}} = 1,61 \cdot 10^{-5}$$

$$[OH^-] = [HCN]$$

$$[CN^-] = c_{NaCN} - [OH^-] \approx c_{NaCN} = 0,0500 \text{ M}$$

Notez que, dans les calculs, on considère que les constantes d'équilibre sont exactes de sorte que le nombre de chiffres significatifs de la constante d'équilibre n'affecte pas le nombre de chiffres significatifs du résultat.

En remplaçant ces valeurs dans l'expression de la constante de dissociation, on obtient

$$[OH^-] = \sqrt{K_b c_{NaCN}} = \sqrt{1{,}61 \cdot 10^{-5} \times 0{,}0500} = 8{,}97 \cdot 10^{-4}\ M$$

$$pH = 14{,}00 - (-\log 8{,}97 \cdot 10^{-4}) = 10{,}95$$

(b) **10,00 mL de réactif**
L'addition d'acide conduit à la formation d'un tampon dont la composition est donnée par

$$c_{NaCN} = \frac{50{,}00 \times 0{,}0500 - 10{,}00 \times 0{,}1000}{50{,}00 + 10{,}00} = \frac{1{,}500}{60{,}00}\ M$$

$$c_{HCN} = \frac{10{,}00 \times 0{,}1000}{50{,}00 + 10{,}00} = \frac{1{,}000}{60{,}00}\ M$$

DÉFI : Montrez que l'on peut calculer le pH du tampon avec le K_a de HCN, comme on l'a fait ici, mais aussi avec le K_b. On a utilisé K_a parce qu'il donne directement $[H_3O^+]$; K_b donne $[OH^-]$.

On introduit ces valeurs dans l'expression de la constante d'acidité de HCN pour donner directement $[H_3O^+]$ (voir note en marge) :

$$[H_3O^+] = \frac{6{,}2 \cdot 10^{-10} \times \left(1{,}000 / \cancel{60{,}00}\right)}{1{,}500 / \cancel{60{,}00}} = 4{,}13 \cdot 10^{-10}\ M$$

$$pH = -\log (4{,}13 \cdot 10^{-10}) = 9{,}38$$

(c) **25,00 mL de réactif**
Ce volume correspond au point d'équivalence, pour lequel la principale espèce en solution est l'acide faible HCN. Dès lors,

$$c_{HCN} = \frac{25{,}00 \times 0{,}1000}{50{,}00 + 25{,}00} = 0{,}03333\ M$$

Puisque HCN est l'espèce majoritaire en solution au point d'équivalence, le pH est acide.

L'application de l'équation 9-22 donne

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_a c_{HCN}} = \sqrt{6{,}2 \cdot 10^{-10} \times 0{,}03333} = 4{,}55 \cdot 10^{-6}\ M$$

$$pH = -\log (4{,}55 \cdot 10^{-6}) = 5{,}34$$

(d) **26,00 mL de réactif**
Dans ce cas, l'excès d'acide fort s'oppose à la dissociation de HCN au point de rendre négligeable sa contribution au pH. Dès lors,

$$[H_3O^+] = c_{HCl} = \frac{26{,}00 \times 0{,}1000 - 50{,}00 \times 0{,}0500}{50{,}00 + 26{,}00} = 1{,}32 \cdot 10^{-3}\ M$$

$$pH = -\log (1{,}32 \cdot 10^{-3}) = 2{,}88$$

Pour titrer une base faible, utilisez un indicateur dont la zone de virage est acide. Pour titrer un acide faible, utilisez un indicateur dont la zone de virage est basique.

La **figure 14-7** présente des courbes théoriques pour une série de bases faibles de forces différentes. Les courbes montrent qu'il faut employer des indicateurs dont la zone de virage est *acide* pour le titrage des bases faibles.

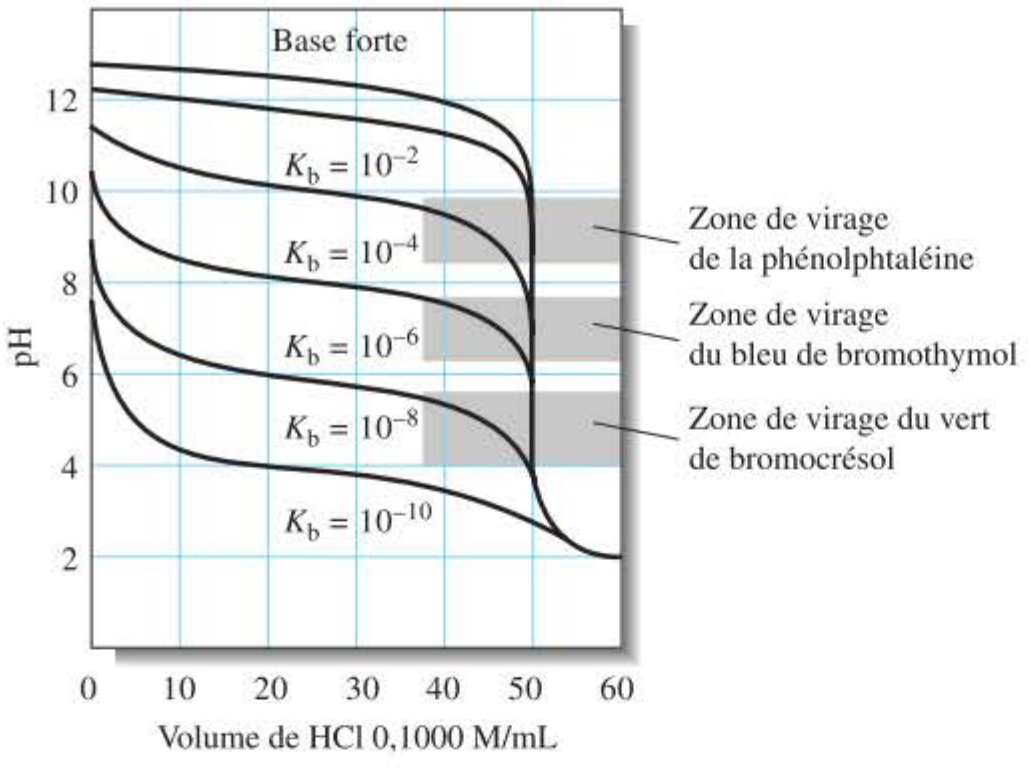


Figure 14-7 Effet de la force de la base (K_b) sur les courbes de titrage. Chaque courbe représente le titrage de 50,00 mL de base 0,1000 M par HCl 0,1000 M.

ENCADRÉ 14-5

Détermination des valeurs des pK des acides aminés

Les acides aminés contiennent à la fois une fonction acide faible et une fonction base faible. Par exemple, la structure de l'alanine est représentée sur la figure 14E-1.

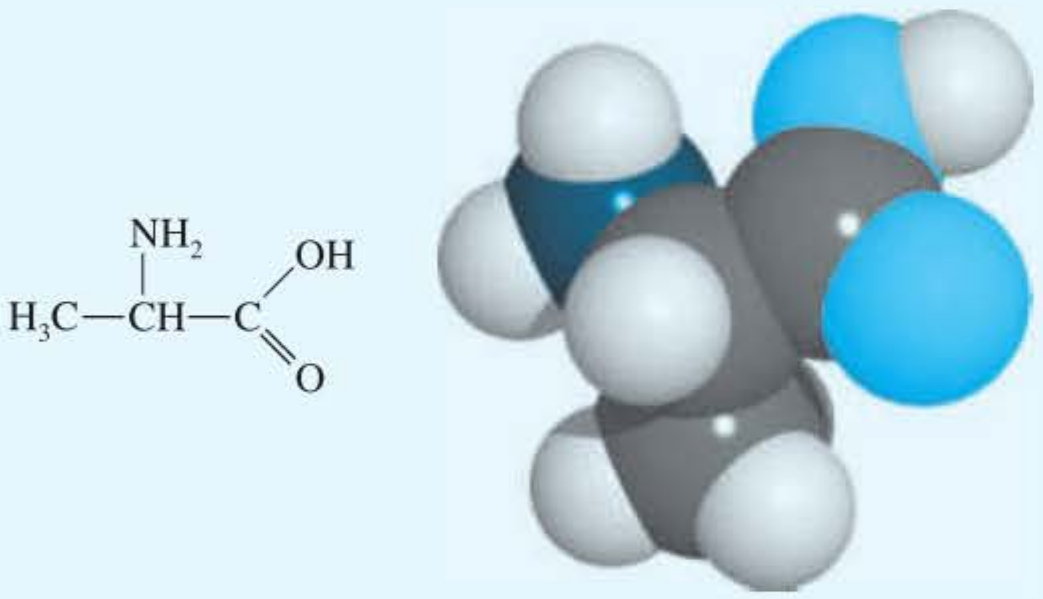


Figure 14E-1 Structure et modèle moléculaire de l'alanine, un acide aminé. L'alanine peut exister sous deux formes d'images dans un miroir, la forme lévogyre (L) et la forme dextrogyre (D). Tous les acides aminés naturels sont lévogyres.

Le groupement amine se comporte comme une base, alors que le groupement carboxylique est un acide. En solution aqueuse, l'acide aminé subit une réaction acido-basique interne pour former un zwitterion dans lequel le groupement amine a reçu un proton et est chargé positivement, alors que le groupement carboxylique a perdu un proton et acquis une charge négative.

On peut aisément déterminer les valeurs de pK des acides aminés par la méthode décrite dans l'encadré 14-3. Puisque le zwitterion possède à la fois un caractère acide et un caractère basique, on peut déterminer deux pK. On détermine le pK correspondant à la déprotonation de l'amine protonée par addition de base, et le pK correspondant à la protonation du carboxylate par addition d'acide. En pratique, on prépare une solution contenant une concentration connue de l'acide aminé. On connaît donc la quantité de base ou d'acide à ajouter pour arriver au point de demi-équivalence. La **figure 14E-2** montre une courbe du pH en fonction du volume d'acide ou de base ajouté. Dans ce type d'expérience, le titrage commence au milieu du graphique (0,00 mL ajouté) et n'est poursuivi que jusqu'au point égal à la moitié du volume requis pour l'équivalence. Notez que dans cet exemple, pour l'alanine, il faut un volume de 20,00 mL de HCl pour protoner complètement le groupement carboxylate. En ajoutant de l'acide au zwitterion, on obtient la partie de la courbe à gauche du volume 0,00. Après addition de 10,00 mL de HCl, le pH est égal au pK_a du groupement carboxylique, soit 2,35.

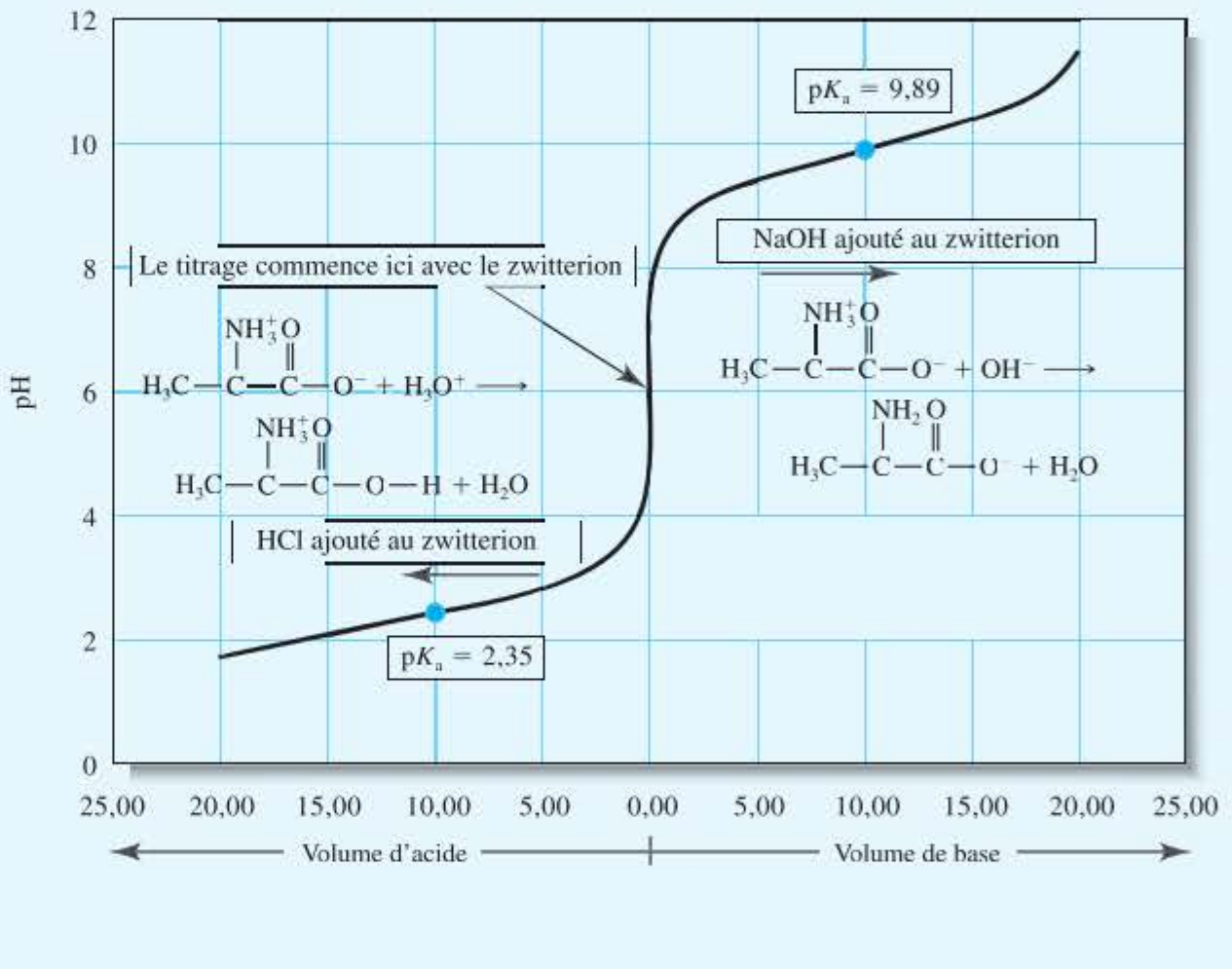


Figure 14E-2 Courbe de titrage de 20,00 mL d'alanine 0,1000 M par NaOH 0,1000 M et HCl 0,1000 M. Notez que le zwitterion est présent avant toute addition d'acide ou de base. L'ajout d'acide protone le groupement carboxylate avec un pK_a de 2,35. La base ajoutée réagit avec le groupement amine protoné avec un pK_a de 9,89.

En ajoutant NaOH au zwitterion, on peut déterminer le pK de la déprotonation du groupement NH_3^+. Cette fois, il faut 20,00 mL de base pour une déprotonation complète, et le pH est égal au pK_a du groupement amine, soit 9,89. On peut obtenir de la même manière les valeurs de pK_a d'autres acides aminés et de biomolécules plus compliquées comme des peptides et des protéines. Certains acides aminés possèdent plus d'un groupement carboxylique ou amine. L'acide aspartique en est un exemple (**figure 14E-3**).

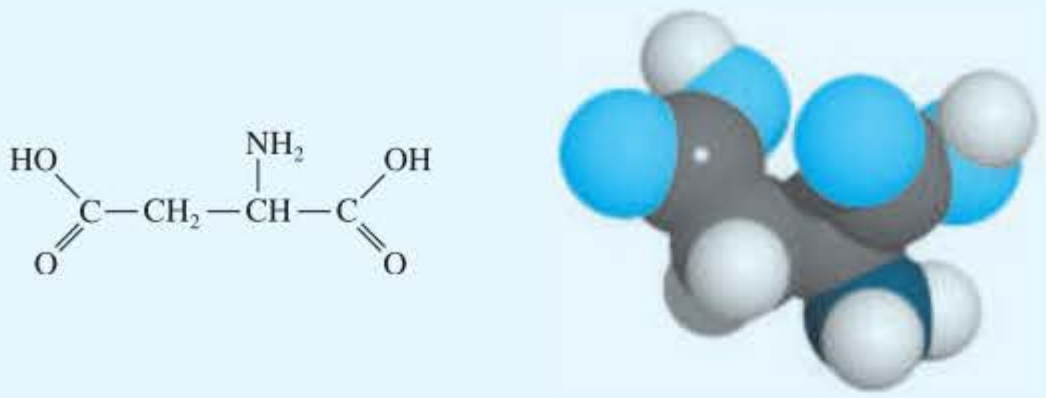


Figure 14E-3 L'acide aspartique est un acide aminé qui a deux groupements carboxyliques. On peut le combiner à la phénylalanine pour obtenir de l'aspartame, un édulcorant de synthèse qui est plus sucré et moins calorique que le sucre ordinaire (sucrose).

Notez qu'en général on ne peut pas doser quantitativement les acides aminés par titrage direct, car les points de fin de titrage de protonation ou de déprotonation complète du zwitterion sont souvent peu distincts. Les acides aminés sont normalement dosés par chromatographie liquide à haute performance (voir chapitre 33) ou par méthodes spectroscopiques (voir partie V).

14E COMPOSITION DES SOLUTIONS PENDANT LES TITRAGES ACIDO-BASIQUES

Il est parfois intéressant de calculer les variations de composition qui se produisent lors du titrage d'une solution d'acide faible ou de base faible, et de les représenter en portant en graphique la concentration d'équilibre *relative* α_0 de l'acide faible et la concentration d'équilibre *relative* α_1 de sa base conjuguée en fonction du pH de la solution.

Les droites α_0 et α_1 de la **figure 14-8** ont été calculées à l'aide des équations 9-35 et 9-36, en utilisant les valeurs de $[H_3O^+]$ de la colonne 2 du tableau 14-3. La courbe de titrage est également représentée sur la figure 14-8. Notez que α_0 est proche de 1 (0,987) au début du titrage, puisque 98,7% de l'acétate est présent sous la forme HOAc et seulement 1,3% sous la forme OAc^-. Au point d'équivalence, α_0 ne vaut que $1{,}1 \cdot 10^{-4}$ et α_1 tend vers 1. Par conséquent, il ne subsiste qu'environ 0,011% de l'acétate sous la forme HOAc. Notez que α_0 et α_1 valent tous deux 0,5 à la demi-équivalence (25,00 mL). Pour les polyacides (voir chapitre 15), les valeurs α sont très utiles pour illustrer les variations de composition des solutions au cours des titrages.

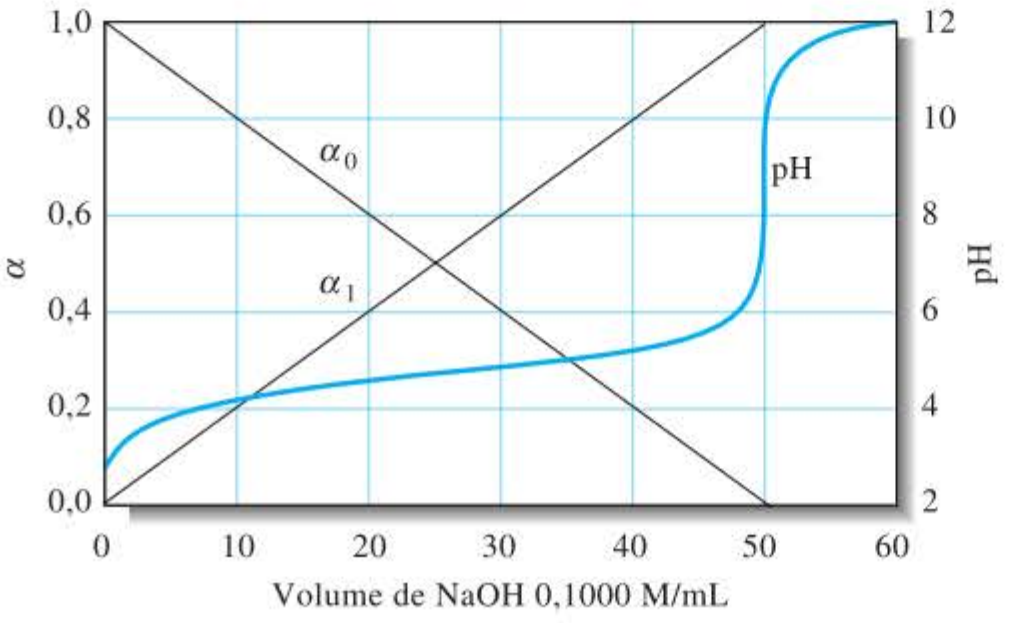


Figure 14-8 Quantités relatives d'acide acétique et d'ion acétate au cours d'un titrage. Les droites montrent les variations des quantités relatives de HOAc (α_0) et de OAc^- (α_1) lors du titrage de 50,00 mL d'acide acétique 0,1000 M. On a également représenté la courbe de titrage correspondante.

ENCADRÉ 14-6

Détermination des points de fin de titrage à partir de mesures de pH

Bien que les indicateurs soient encore largement utilisés dans les titrages acide-base, l'électrode de verre et le pH-mètre permettent de mesurer directement le pH en fonction du volume titrant. L'électrode de verre est présentée en détail dans le chapitre 21. La **figure 14E-4a** montre la courbe de titrage de 50,00 mL d'acide faible ($K_a = 1{,}0 \cdot 10^{-5}$) 0,1000 M par NaOH 0,1000 M. On peut déterminer le point de fin de titrage de plusieurs manières à partir du pH en fonction du volume.

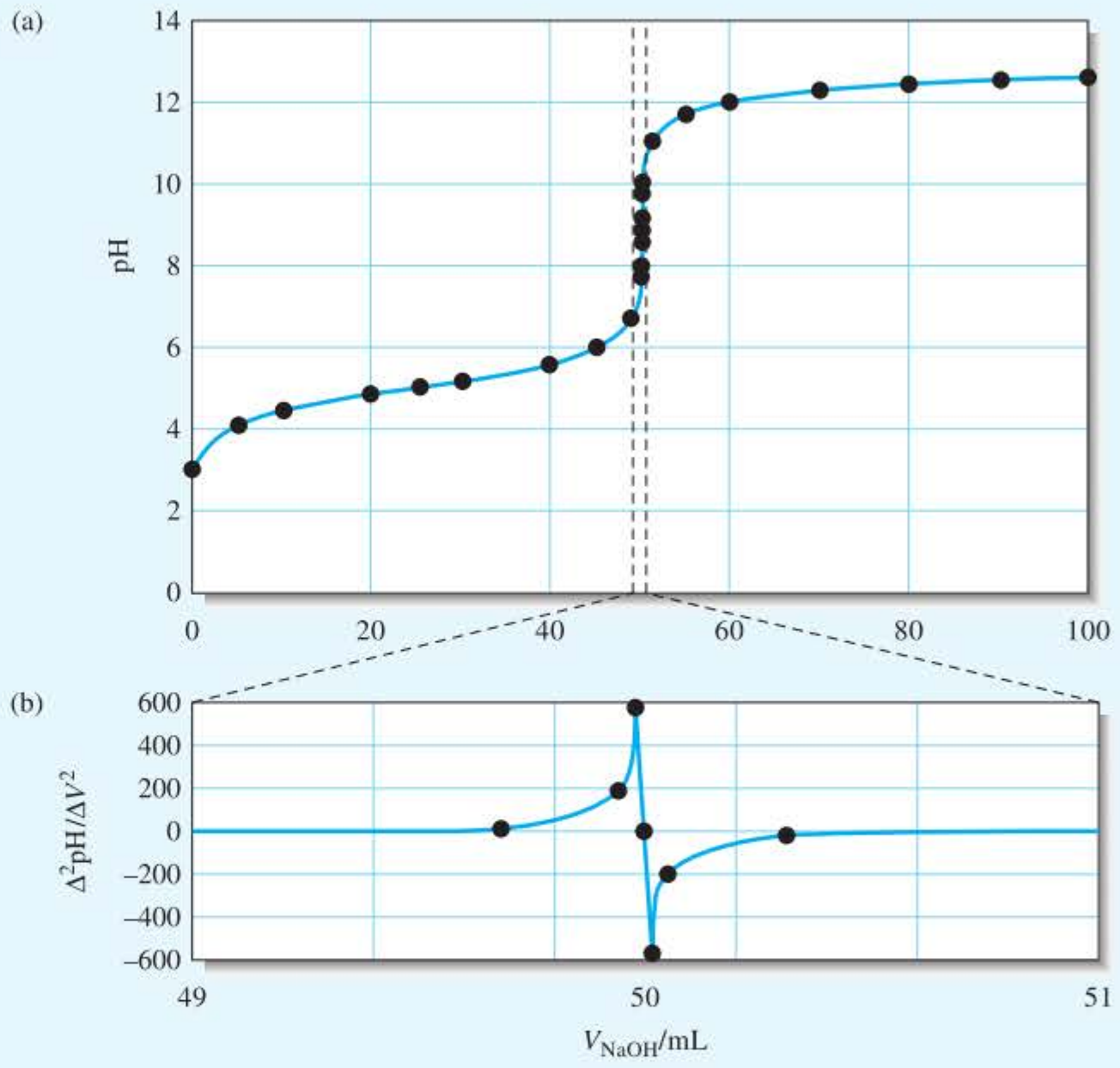


Figure 14E-4 En (a) on montre la courbe du titrage de 50,00 mL d'acide faible 0,1000 M par NaOH 0,1000 M, obtenue à l'aide d'un pH-mètre. En (b), on montre la dérivée seconde sur une échelle dilatée. Notez que la dérivée seconde passe par zéro au point de fin de titrage. Ceci peut être utilisé pour localiser le point de fin de titrage avec grande précision.

On peut prendre le **point d'inflexion** de la courbe de titrage comme point de fin de titrage. Pour une courbe de titrage de forme sigmoïdale, le point d'inflexion est la partie la plus abrupte de la courbe de titrage où la variation de pH en fonction du volume est maximale. On peut évaluer ce point visuellement à partir du graphique ou utiliser le calcul pour trouver les dérivées première et seconde de la courbe de titrage. La dérivée première, $\Delta\text{pH}/\Delta V$, donne la pente de la courbe de titrage. Elle part d'environ zéro, loin du point de fin de titrage, passe par un maximum au point de fin de titrage, et revient à presque zéro bien après le point de fin de titrage. On peut effectuer une seconde dérivation pour localiser le maximum de la dérivée première, puisque la pente de la dérivée première passe d'une grande valeur positive à une grande valeur négative lorsqu'on passe par le maximum de la dérivée première. Ceci est la base de la détermination du point de fin de titrage à partir de la dérivée seconde. La dérivée seconde, $\Delta^2\text{pH}/\Delta V^2$,

vaut zéro au point de fin de titrage comme le montre la **figure 14E-4b**. Notez qu'on a agrandi l'échelle pour faciliter la localisation du passage par zéro de la dérivée seconde. Les détails de calcul des dérivées sont donnés dans le paragraphe 21G. L'approche par feuille de calcul permettant d'obtenir ces dérivées et de tracer les courbes est développée dans le chapitre 7 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*, 2e éd.

Le graphique de Gran est une autre méthode pour situer un point de fin de titrage. Dans cette méthode, on trace un graphique linéaire qui permet de déterminer la constante d'acidité ainsi que le volume de base nécessaire pour atteindre le point de fin de titrage. Contrairement à la courbe de titrage normale et à ses dérivées, qui ne déterminent le point de fin de titrage qu'à partir de valeurs proches du point de fin de titrage, le graphique de Gran utilise des données très éloignées de ce point. Ceci réduit l'ennui de prendre beaucoup de mesures après avoir ajouté de très faibles volumes de titrant dans la zone du point de fin de titrage.

Avant le point d'équivalence du titrage d'un acide faible par une base forte, la concentration en acide restant, c_{HA}, est donnée par

$$c_{HA} = \frac{n \text{ mmoles HA initales}}{\text{volume total de solution}} - \frac{n \text{ mmoles NaOH ajoutées}}{\text{volume total de solution}}$$

ou

$$c_{HA} = \frac{c^0_{HA} V_{HA}}{V_{HA} + V_{NaOH}} - \frac{c^0_{NaOH} V_{NaOH}}{V_{HA} + V_{NaOH}}$$

où c^0_{HA} est la concentration analytique initiale de HA et c^0_{NaOH} est la concentration analytique initiale de base. On peut trouver $V_{éq}$, le volume de NaOH au point d'équivalence, à partir de la stœchiométrie qui, pour une réaction 1:1, est donné par

$$c^0_{HA} V_{HA} = c^0_{NaOH} V_{éq}$$

En remplaçant c_{HA} par $c^0_{HA} V_{HA}$ dans l'équation, on obtient

$$c_{HA} = \frac{c^0_{NaOH}}{V_{HA} + V_{NaOH}} (V_{éq} - V_{NaOH})$$

Si K_a n'est pas trop grand, la concentration d'équilibre de l'acide dans la région précédant le point d'équivalence est approximativement égale à la concentration analytique (voir équation 9-27). Dès lors,

$$[HA] \approx c_{HA} = \frac{c^0_{NaOH}}{V_{HA} + V_{NaOH}} (V_{éq} - V_{NaOH})$$

Dans le cas d'une dissociation modérée de l'acide, la concentration d'équilibre de A^- en tout point vaut approximativement le nombre de millimoles de base ajoutées divisé par le volume total de solution.

$$[A^-] \approx \frac{c^0_{NaOH} V_{NaOH}}{V_{HA} + V_{NaOH}}$$

Si on réorganise légèrement cette équation, on a l'ordonnée à l'origine d'une droite,

$$\underbrace{[H_3O^+]\,V_{NaOH}}_{y} = -\underbrace{K_a}_{m}\,\underbrace{V_{NaOH}}_{x} + \underbrace{K_a\,V_{éq}}_{b}$$

ou

$$y = mx + b$$

dans laquelle

$y = [H_3O^+]\,V_{NaOH}$
m = pente = $-K_a$
$x = V_{NaOH}$
b = ordonnée à l'origine = $K_a\,V_{éq}$

On peut déterminer la concentration en H_3O^+ à partir de la constante d'équilibre comme suit

$$[H_3O^+] = \frac{K_a[HA]}{[A^-]} = \frac{K_a(V_{éq} - V_{NaOH})}{V_{NaOH}}$$

En multipliant les deux membres par V_{NaOH} on obtient

$$[H_3O^+]\,V_{NaOH} = K_a\,V_{éq} - K_a\,V_{NaOH}$$

Un graphique du membre de gauche de cette équation en fonction du volume titrant, V_{NaOH}, devrait donner une droite de pente $-K_a$ et une ordonnée à l'origine $K_aV_{éq}$. Sur la **figure 14E-5**, on montre un graphique de Gran du titrage de 50,00 mL d'acide faible ($K_a = 1{,}0 \cdot 10^{-5}$) 0,1000 M par NaOH 0,1000 M avec l'équation des moindres carrés. À l'aide de la valeur 0,0005 de l'ordonnée à l'origine, on calcule un volume de fin de titrage de 50,00 mL en divisant par la valeur de K_a. En général, on porte en graphique les points correspondant au milieu du titrage et on les utilise pour obtenir les valeurs de la pente et de l'ordonnée à l'origine. Le graphique de Gran peut montrer une courbure en début de titrage si K_a est trop grand, et s'écarter de la linéarité près du point d'équivalence.

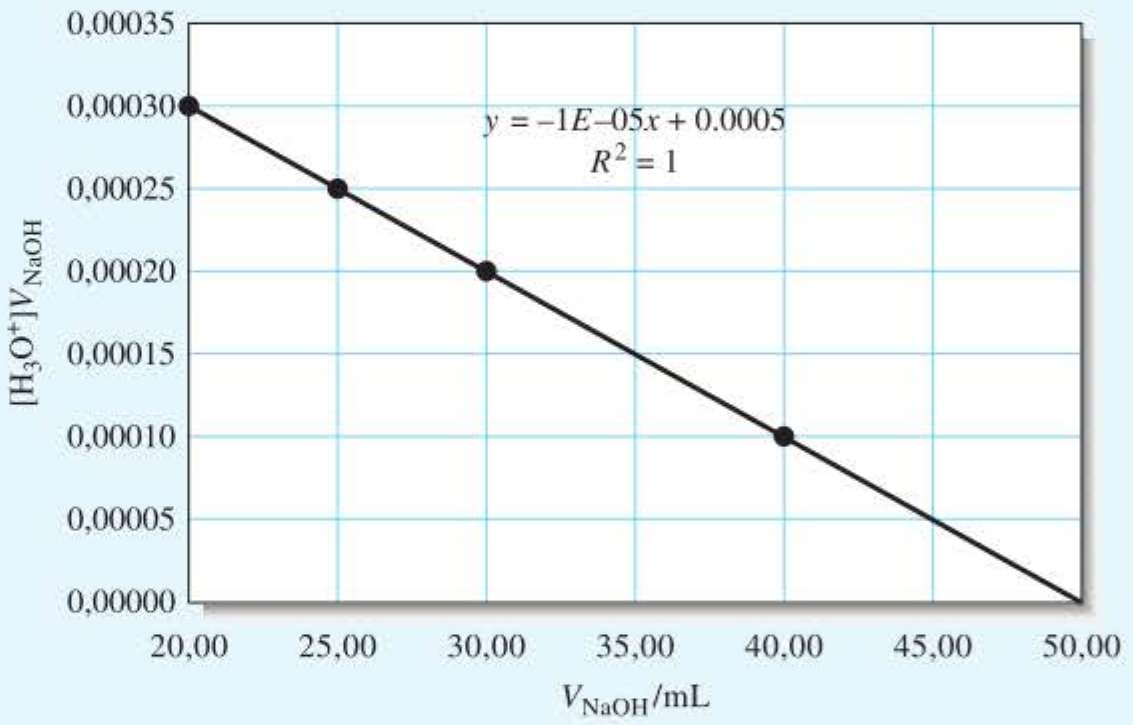


Figure 14E-5 Graphique de Gran pour le titrage de 50,00 mL d'acide faible ($K_a = 1{,}0 \cdot 10^{-5}$) 0,1000 M par NaOH 0,1000 M. L'équation des moindres carrés de la droite est donnée sur le graphique.

Résumé de la feuille de calcul Dans les exercices du chapitre 7 de Applications of Microsoft ® Excel in Analytical Chemistry, 2e éd., on utilise d'abord Excel pour porter en graphique une simple distribution d'espèces (graphique α) pour un acide faible. Ensuite, on porte les dérivées première et seconde de la courbe de titrage afin de mieux situer le point de fin de titrage. On établit un graphique combiné montrant à la fois le pH et la dérivée seconde en fonction du volume. Enfin, on explore un graphique de Gran pour localiser le point de fin de titrage à l'aide d'une régression linéaire.

SUR LE WEB

Utilisez un moteur de recherche pour localiser sur le document web *The Fall of the Proton : Why Acids React with Bases* de Stephen Lower. Ce document explique le comportement acido-basique en termes du concept d'énergie libre du proton. Comment décrit-on un titrage acido-basique de ce point de vue ? Lors du titrage d'un acide fort par une base forte, quel est le puits d'énergie libre ? Dans un mélange complexe de systèmes acido-basiques faibles, comme le sérum sanguin, qu'arrive-t-il aux protons ?

QUESTIONS ET PROBLÈMES

*14-1. Pourquoi la zone de virage d'un indicateur acido-basique s'étend-elle sur environ 2 unités de pH ?

14-2. Quels facteurs affectent la netteté d'un point de fin de titrage acido-basique ?

*14-3. Examinez les courbes de titrage de NaOH 0,10 M et de NH_3 0,10 M par HCl 0,10 M.
(a) Indiquez brièvement les différences entre les deux courbes de titrage.
(b) En quoi ne peut-on pas distinguer les deux courbes ?

14-4. Pourquoi les réactifs étalons utilisés dans les titrages acido-basiques sont-ils généralement des acides et des bases forts plutôt que des acides et des bases faibles ?

*14-5. Quels paramètres peuvent causer un déplacement de la zone de virage d'un indicateur acido-basique ?

14-6. Quel soluté donnerait le point de fin de titrage le plus net lors d'un titrage par HCl 0,10 M :
*(a) NaOCl 0,10 M ou l'hydroxylamine 0,10 M ?
(b) NH_3 0,10 M ou le phénolate de sodium 0,10 M ?
*(c) la méthylamine 0,10 M ou l'hydroxylamine 0,10 M ?
(d) l'hydrazine 0,10 M ou NaCN 0,10 M ?

14-7. Quel soluté donnerait le point de fin de titrage le plus net lors d'un titrage par NaOH 0,10 M :
*(a) l'acide nitreux 0,10 M ou l'acide iodique 0,10 M ?
(b) le chlorhydrate d'anilinium ($C_6H_5NH_3Cl$) 0,10 M ou l'acide benzoïque 0,10 M ?
*(c) l'acide hypochloreux 0,10 M ou l'acide pyruvique 0,10 M ?
(d) l'acide salicylique 0,10 M ou l'acide acétique 0,10 M ?

14-8. Avant que l'utilisation des électrodes de verre et des pH-mètres se répande, on déterminait souvent le pH en mesurant par colorimétrie la concentration des formes acide et basique d'un indicateur (voir le chapitre 26 pour les détails). Si l'on introduit du bleu de bromothymol dans une solution et que le rapport des concentrations de la forme acide à la forme basique vaut 1,29, quel est le pH de la solution ?

*14-9. La méthode décrite dans la question 14-8 a été utilisée pour déterminer le pH en utilisant le méthyl-orange comme indicateur. Calculez le pH de la solution, sachant que le rapport des concentrations de la forme acide à la forme basique vaut 1,84.

14-10. Les valeurs de K_e à 0°C, 50°C et 100°C sont respectivement $1{,}14 \cdot 10^{-15}$, $5{,}47 \cdot 10^{-14}$ et $4{,}9 \cdot 10^{-13}$. Calculez le pH d'une solution neutre à chacune de ces températures.

14-11. Utilisez les données du problème 14-10 pour calculer le pK_e à
(a) 0°C.
*(b) 50°C.
(c) 100°C.

14-12. Utilisez les données du problème 14-10 pour calculer le pH d'une solution de NaOH $1{,}00 \cdot 10^{-2}$ M à
(a) 0°C.
*(b) 50°C.
(c) 100°C.

*14-13. Quel est le pH d'une solution aqueuse qui a une fraction massique de 3,00% en HCl et une masse volumique de 1,015 g/mL ?

14-14. Calculez le pH d'une solution qui contient 2,00% (*m/m*) de NaOH et a une masse volumique de 1,022 g/mL.

*14-15. Quel est le pH d'une solution qui est $2{,}00 \cdot 10^{-8}$ M en NaOH ? (Conseil : pour une solution aussi diluée, tenez compte de la contribution de l'eau à la concentration en ions hydroxyde.)

14-16. Quel est le pH d'une solution $2{,}0 \cdot 10^{-8}$ M en HCl (voir conseil du problème 14-15) ?

*14-17. Quel est le pH de la solution qui résulte du mélange de 0,093 g de $Mg(OH)_2$ avec
(a) 75,0 mL de HCl 0,0500 M ?
(b) 100,0 mL de HCl 0,0500 M ?
(c) 15,0 mL de HCl 0,0500 M ?
(d) 30,0 mL de $MgCl_2$ 0,0500 M ?

14-18. Calculez le pH de la solution qui résulte du mélange de 20,0 mL d'HCl 0,1750 M avec 25,0 mL de
(a) eau distillée.
(b) $AgNO_3$ 0,132 M.
(c) NaOH 0,132 M.
(d) NH_3 0,132 M.
(e) NaOH 0,232 M.

*14-19. Calculez la concentration en ions hydronium et le pH d'une solution qui est 0,0500 M en HCl
(a) en négligeant les activités.
(b) en utilisant les activités (voir chapitre 10).

14-20. Calculez la concentration en ions hydroxyde et le pH d'une solution de $Ba(OH)_2$ 0,0167 M
(a) en négligeant les activités.
(b) en les utilisant les activités (voir chapitre 10).

*14-21. Calculez le pH d'une solution de HOCl qui est
(a) $1{,}00 \cdot 10^{-1}$ M
(b) $1{,}00 \cdot 10^{-2}$ M
(c) $1{,}00 \cdot 10^{-4}$ M.

14-22. Calculez le pH d'une solution de NaOCl qui est
(a) $1{,}00 \cdot 10^{-1}$ M
(b) $1{,}00 \cdot 10^{-2}$ M
(c) $1{,}00 \cdot 10^{-4}$ M.

*14-23. Calculez le pH d'une solution de NH_3 qui est
(a) $1{,}00 \cdot 10^{-1}$ M
(b) $1{,}00 \cdot 10^{-2}$ M
(c) $1{,}00 \cdot 10^{-4}$ M.

14-24. Calculez le pH d'une solution de NH_4Cl qui est
(a) $1{,}00 \cdot 10^{-1}$ M
(b) $1{,}00 \cdot 10^{-2}$ M
(c) $1{,}00 \cdot 10^{-4}$ M.

*14-25. Calculez le pH d'une solution dont la concentration en pipéridine est
(a) $1{,}00 \cdot 10^{-1}$ M
(b) $1{,}00 \cdot 10^{-2}$ M
(c) $1{,}00 \cdot 10^{-4}$ M.

14-26. Calculez le pH d'une solution d'acide sulfamique qui est
(a) $1{,}00 \cdot 10^{-1}$ M
(b) $1{,}00 \cdot 10^{-2}$ M
(c) $1{,}00 \cdot 10^{-4}$ M.

*14-27. Calculez le pH d'une solution préparée en
(a) dissolvant 36,5 g d'acide lactique dans l'eau et en portant le volume à 500 mL.

(b) diluant 25,0 mL de la solution (a) jusqu'à atteindre 250 mL.
(c) diluant 10,0 mL de la solution (b) jusqu'à atteindre 1,00 L.

14-28. Calculez le pH d'une solution préparée en
(a) dissolvant 2,13 g d'acide picrique, $(NO_2)_3C_6H_2OH$ (229,11 g/mol), dans 100 mL d'eau.
(b) diluant 10,0 mL de la solution (a) jusqu'à atteindre 100 mL.
(c) diluant 10,0 mL de la solution (b) jusqu'à atteindre 1,00 L.

***14-29.** Calculez le pH de la solution obtenue lorsque 20,0 mL d'acide formique 0,175 M sont
(a) dilués jusqu'à 45,0 mL avec de l'eau distillée.
(b) mélangés avec 25,0 mL d'une solution de NaOH 0,140 M.
(c) mélangés avec 25,0 mL d'une solution de NaOH 0,200 M.
(d) mélangés avec 25,0 mL d'une solution de formiate de sodium 0,200 M.

14-30. Calculez le pH de la solution obtenue lorsque 40,0 mL de NH_3 0,100 M sont
(a) dilués avec 20,0 mL avec de l'eau distillée.
(b) mélangés avec 20,0 mL d'une solution de HCl 0,250 M.
(c) mélangés avec 20,0 mL d'une solution de HCl 0,300 M.
(d) mélangés avec 20,0 mL d'une solution de NH_4Cl 0,200 M.
(e) mélangés avec 20,0 mL de solution de HCl 0,100 M.

***14-31.** Une solution est 0,0500 M en NH_4Cl et 0,0300 M en NH_3. Calculez sa concentration molaire en OH^- et son pH
(a) en négligeant les activités.
(b) tenant compte des coefficients d'activité.

14-32. Quel est le pH d'une solution qui est
(a) préparée en dissolvant 7,85 g d'acide lactique (90,08 g/mol) et 10,09 g de lactate de sodium (112,06 g/mol) dans l'eau et en diluant jusqu'à 1,00 L ?
(b) 0,0630 M en acide acétique et 0,0210 M en acétate de sodium ?
(c) préparée en dissolvant 3,00 g d'acide salicylique $C_6H_4(OH)COOH$ (138,12 g/mol) dans 50,0 mL de NaOH 0,1130 M et en diluant jusqu'à 500,0 mL ?
(d) 0,0100 M en acide picrique et 0,100 M en picrate de sodium ?

***14-33.** Quel est le pH d'une solution qui est
(a) préparée en dissolvant 3,30 g de $(NH_4)_2SO_4$ dans l'eau, en ajoutant 125,0 mL de NaOH 0,1011 M et en diluant jusqu'à 500,0 mL ?
(b) 0,120 M en pipéridine et 0,010 M en son chlorure ?
(c) 0,050 M en éthylamine et 0,167 M en son chlorure ?
(d) préparée en dissolvant 2,32 g d'aniline (93,13 g/mol) dans 100,0 mL de HCl 0,0200 M et en diluant jusqu'à 250,0 mL ?

14-34. Calculez la variation de pH qui se produit dans chacune des solutions suivantes si on la dilue 10 fois avec de l'eau. Arrondissez les valeurs de pH calculées à trois chiffres après la virgule.
*(a) H_2O.
(b) HCl 0,0500 M.
*(c) NaOH 0,0500 M.
(d) CH_3COOH 0,0500 M.
*(e) CH_3COONa 0,0500 M.
(f) CH_3COOH 0,0500 M + CH_3COONa 0,0500 M.
*(g) CH_3COOH 0,500 M + CH_3COONa 0,500 M.

***14-35.** Calculez la variation de pH qui se produit lorsqu'on ajoute 1,00 mmol d'acide fort à 100 mL de chacune des solutions du problème 14-34.

14-36. Calculez la variation de pH qui se produit lorsqu'on ajoute 1,00 mmol de base forte à 100 mL de chacune des solutions du problème 14-34. Arrondissez les valeurs à trois chiffres après la virgule.

14-37. Calculez la variation de pH (avec trois décimales) qui se produit lorsqu'on ajoute 0,50 mmol d'acide fort à 100 mL de
(a) acide lactique 0,0200 M + lactate de sodium 0,0800 M.
*(b) acide lactique 0,0800 M + lactate de sodium 0,0200 M.
(c) acide lactique 0,0500 M + lactate de sodium 0,0500 M.

14-38. Un échantillon de 50,00 mL de NaOH 0,1000 M est titré par HCl 0,1000 M. Calculez le pH de la solution après l'addition de 0,00, 10,00, 25,00, 40,00, 45,00, 49,00, 50,00, 51,00, 55,00 et 60,00 mL d'acide et tracez une courbe de titrage à partir de ces valeurs.

***14-39.** Lors d'un titrage de 50,00 mL d'acide formique 0,05000 M par KOH 0,1000 M, l'erreur de titrage doit être inférieure à 0,05 mL. Quel indicateur peut-on choisir à cet effet ?

14-40. Lors d'un titrage de 50,00 mL d'éthylamine 0,1000 M par $HClO_4$ 0,1000 M, l'erreur de titrage ne doit pas dépasser 0,05 mL. Quel indicateur peut-on choisir à cet effet ?

14-41. Calculez le pH après addition de 0,00, 5,00, 15,00, 25,00, 40,0, 45,00, 49,00, 50,00, 51,00, 55,00 et 60,00 mL de NaOH 0,1000 M à 50,00 mL de
*(a) HNO_2 0,1000 M.
(b) chlorure de pyridinium 0,1000 M.
*(c) acide lactique 0,1000 M.

14-42. Calculez le pH après addition de 0,00, 5,00, 15,00, 25,00, 40,0, 45,00, 49,00, 50,00, 51,00, 55,00 et 60,00 mL de HCl 0,1000 M à 50,00 mL de
*(a) ammoniac 0,1000 M.
(b) hydrazine 0,1000 M.
(c) cyanure de sodium 0,1000 M.

14-43. Calculez le pH après addition de 0,00, 5,00, 15,00, 25,00, 40,0, 45,00, 49,00, 50,00, 51,00, 55,00 et 60,00 mL de réactif pour le titrage de 50,00 mL de
*(a) acide chloracétique 0,01000 M par NaOH 0,01000 M.

(b) chlorure d'anilinium 0,1000 M par NaOH 0,1000 M.
*(c) acide hypochloreux 0,1000 M par NaOH 0,1000 M.
(d) hydroxylamine 0,1000 M par HCl 0,1000 M.
Tracez les courbes de titrage à partir de ces valeurs.

14-44. Calculez les valeurs de α_0 et α_1 pour
*(a) l'acide acétique dans une solution dont le pH vaut 5,32.
(b) l'acide picrique dans une solution dont le pH vaut 1,25.
*(c) l'acide hypochloreux dans une solution dont le pH vaut 7,00.
(d) l'hydroxylamine dans une solution dont le pH vaut 5,12.
*(e) la pipéridine dans une solution dont le pH vaut 10,08.

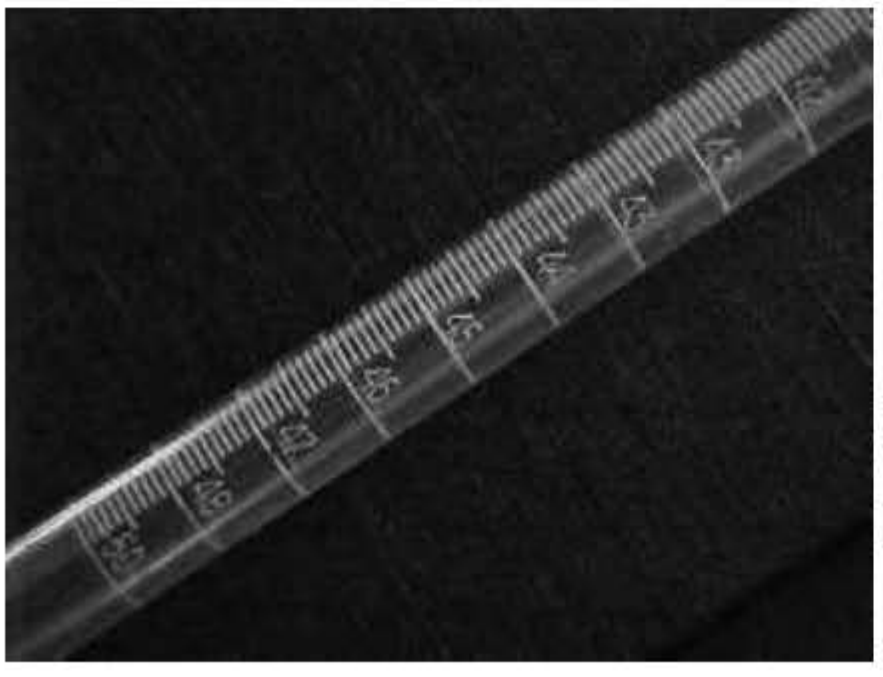
***14-45.** Calculez la concentration d'équilibre en CH_3NH_2 dans une solution qui a une concentration analytique en méthylamine de 0,120 M et un pH de 11,471.

14-46. Calculez la concentration d'équilibre en HCOOH non dissocié dans une solution d'acide formique qui a une concentration analytique molaire de 0,0850 M et un pH de 3,200.

14-47. Complétez les données manquantes dans le tableau suivant.

Acide	Concentration analytique molaire, c_T ($c_T = c_{HA} + c_{A^-}$)	pH	[HA]	[A^-]	α_0	α_1
*lactique	0,120	____	____	____	0,640	____
iodique	0,200	____	____	____	____	0,765
butanoïque	____	5,00	0,644	____	____	____
hypochloreux	0,280	7,00	____	____	____	____
nitreux	____	____	____	0,105	0,413	0,587
cyanure d'hydrogène	____	____	0,145	0,221	____	____
*sulfamique	0,250	1,20	____	____	____	____

14-48. Problème-défi. Cette photo montre une burette qui possède au moins deux défauts sur l'échelle, suite à un problème lors de sa fabrication.



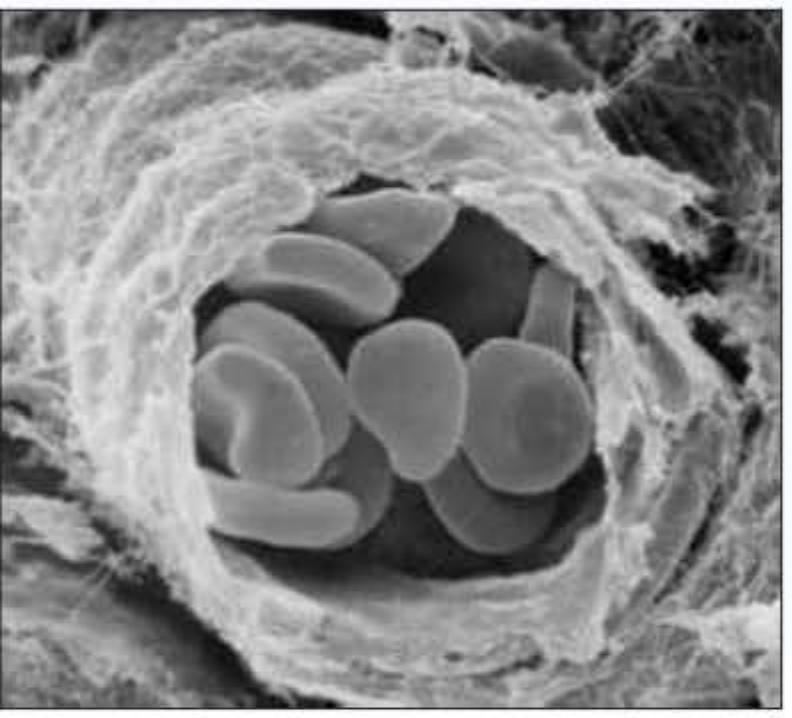
Courtesy of Prof. J.E. O'Reilly

Erreurs de graduation d'une burette.

Répondez aux questions suivantes à propos de la burette, de son origine et de son utilisation.
(a) Dans quelles conditions la burette est-elle utilisable ?
(b) En supposant que l'utilisateur ne se rende pas compte des défauts de la burette, quel type d'erreur se produira si le niveau de liquide se trouve entre le deuxième trait à 43 mL et le trait à 48 mL ?
(c) Supposez que la lecture initiale d'un titrage soit de 0,00 mL (très improbable) et calculez l'erreur relative sur le volume si la lecture finale est de 43,00 mL (trait supérieur). Quelle est l'erreur relative si l'on fait la même lecture au trait inférieur ? Faites le même calcul pour une lecture au trait de 48,00 mL. Que montrent ces calculs à propos du type d'erreur causé par le défaut de la burette ?
(d) Formulez une hypothèse quant à l'âge de la burette. Comment pensez-vous que les marques ont été faites sur le verre ? Est-il possible que le même type de défaut apparaisse sur une burette fabriquée de nos jours ? Expliquez votre réponse.
(e) Les appareils électroniques récents tels que pH-mètres, balances, titrateurs et spectrophotomètres sont supposés exempts de défauts de fabrication analogues à celui montré sur la photo. Commentez la pertinence de cette hypothèse.
(f) Les burettes de titrateurs automatiques contiennent un moteur actionnant un piston à pas de vis qui dispense le titrant de la même manière qu'une seringue hypodermique. Le déplacement du piston est proportionnel au volume de liquide délivré. Quels types de défauts de fabrication pourraient conduire à des inexactitudes ou des imprécisions sur le volume de liquide dispensé par ces dispositifs ?
(g) Quelles mesures prendriez-vous pour éviter des erreurs de mesure lors de l'utilisation d'appareils de chimie récents ?

CHAPITRE 15

Systèmes acido-basiques complexes



Professors Pietro M. Motta & Silvia Correr / Photo Researchers, Inc.

Les acides et les bases polyfonctionnels jouent un rôle important dans de nombreux systèmes chimiques et biologiques. Le corps humain contient un système compliqué de tampons dans les cellules et les fluides corporels tels que le sang. La photo est une image de microscopie électronique à balayage de globules rouges circulant dans une artère. Le pH du sang humain est maintenu entre 7,35 et 7,45 essentiellement par le système tampon acide carbonique-hydrogénocarbonate.

$$CO_2(g) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2CO_3(aq)$$

$$H_2CO_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + HCO_3^-(aq)$$

Ce chapitre décrit des systèmes acido-basiques polyfonctionnels incluant des solutions tampons ainsi que des calculs de pH et des courbes de titrage

Dans ce chapitre, on décrit des méthodes de traitement des systèmes acido-basiques complexes, comprenant le calcul de courbes de titrage. On définit les systèmes complexes comme des solutions constituées de (1) deux acides ou deux bases de forces différentes, (2) un acide ou une base qui a au moins deux groupements fonctionnels acides ou basiques, ou (3) une substance amphotère capable de se comporter à la fois comme un acide et comme une base. Lorsqu'il y a plusieurs équilibres, on a besoin des réactions chimiques et des équations algébriques pour décrire les propriétés de chacun de ces systèmes.

15A MÉLANGE D'UN ACIDE FORT ET D'UN ACIDE FAIBLE OU D'UNE BASE FORTE ET D'UNE BASE FAIBLE

Il est possible de doser les deux constituants d'un mélange contenant un acide fort et un acide faible (ou une base forte et une base faible) pourvu que leurs concentrations soient du même ordre de grandeur et que la constante de dissociation de l'acide ou de la base faible soit quelque peu inférieure à 10^{-4}. Pour prouver que cette affirmation se vérifie, l'exemple 15-1 montre comment calculer la courbe de titrage d'une solution qui contient des concentrations à peu près égales de HCl et de HA, où HA est un acide faible dont la constante de dissociation vaut 10^{-4}.

EXEMPLE 15-1

Calculez le pH d'un mélange qui est 0,1200 M en acide chlorhydrique et 0,0800 M en acide faible HA ($K_a = 1{,}00 \cdot 10^{-4}$) au cours de son titrage par KOH 0,1000 M. Calculez les valeurs après des additions de base de (a) 0,00 mL et (b) 5,00 mL à 25,00 mL de mélange.

Solution

(a) 0,00 mL de KOH

La concentration molaire en ions hydronium dans ce mélange est égale à la concentration de HCl plus la concentration en ions hydronium qui résulte des dissociations de HA et de H_2O. Toutefois, en présence des deux acides, on peut être sûr que la concentration en ions hydronium provenant de la dissociation de l'eau est extrêmement faible. On ne doit donc tenir compte que des deux autres sources de protons et on peut donc écrire

$$[H_3O^+] = c^0_{HCl} + [A^-] = 0{,}1200 + [A^-]$$

Notez que $[A^-]$ est égal à la concentration en ions hydronium provenant de la dissociation de HA.

Si l'on admet que la présence de l'acide fort s'oppose tellement à la dissociation de HA que $[A^-] << 0{,}1200$ M, il s'ensuit que

$$[H_3O^+] \approx 0{,}1200 \text{ M et le pH vaut } 0{,}92$$

Pour vérifier cette hypothèse, on remplace $[H_3O^+]$ par sa valeur provisoire dans l'expression de la constante de dissociation de HA, et on obtient

$$\frac{[A^-]}{[HA]} = \frac{K_a}{[H_3O^+]} = \frac{1{,}00 \cdot 10^{-4}}{0{,}1200} = 8{,}33 \cdot 10^{-4}$$

ce qui donne

$$[HA] = [A^-]/(8{,}33 \cdot 10^{-4})$$

À partir de la concentration de l'acide faible, on peut écrire le bilan de matière

$$c^0_{HA} = [HA] + [A^-] = 0{,}0800 \text{ M}$$

En remplaçant [HA] par sa valeur dans l'équation précédente, on obtient

$$[A^-]/(8{,}33 \cdot 10^{-4}) + [A^-] \approx (1{,}20 \cdot 10^3)\,[A^-] = 0{,}0800 \text{ M}$$

$$[A^-] = 6{,}7 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

On voit que, comme on l'avait supposé, $[A^-]$ est beaucoup plus petit que 0,1200 M.

(b) 5,00 mL de KOH

$$c_{HCl} = \frac{25{,}00 \times 0{,}1200 - 5{,}00 \times 0{,}1000}{25{,}00 + 5{,}00} = 0{,}0833 \text{ M}$$

et l'on peut écrire

$$[H_3O^+] = 0{,}0833 + [A^-] \approx 0{,}0833 \text{ M}$$

$$\text{pH} = 1{,}08$$

Pour déterminer si l'hypothèse émise en (a) est toujours valable, on calcule $[A^-]$ comme on l'a déjà fait dans la partie (a), en sachant que la concentration de HA vaut à présent $0{,}0800 \times 25{,}00/30{,}00 = 0{,}0667$ M, et l'on trouve

$$[A^-] = 8{,}0 \cdot 10^{-5}\ \text{M}$$

ce qui est effectivement beaucoup plus petit que 0,0833 M.

L'exemple 15-1 montre qu'au début du titrage, l'acide chlorhydrique s'oppose à la dissociation de l'acide faible à un point tel que l'on peut admettre que $[A^-] \ll c_{HCl}$ et $[H_3O^+] = c_{HCl}$. Dès lors, la concentration en ions hydronium est simplement égale à la concentration molaire de l'acide fort.

On peut montrer que l'approximation utilisée dans l'exemple 15-1 est valable jusqu'à ce que la plus grande partie de l'acide chlorhydrique ait été neutralisée par le titrant. Par conséquent, la courbe au début du titrage *est identique à celle d'une solution d'acide fort 0,1200 M en l'absence d'acide faible*. Toutefois, comme le montre l'exemple 15-2, il faut tenir compte de la présence de HA lorsqu'on s'approche du premier point de fin de titrage.

EXEMPLE 15-2

Calculez le pH de la solution obtenue après addition de 29,00 mL de NaOH 0,1000 M à 25,00 mL de la solution décrite dans l'exemple 15-1.

Solution

Dans ce cas,

$$c_{HCl} = \frac{25{,}00 \times 0{,}1200 - 29{,}00 \times 0{,}1000}{25{,}00 + 29{,}00} = 1{,}85 \cdot 10^{-3}\ \text{M}$$

$$c_{HA} = \frac{25{,}00 \times 0{,}0800}{25{,}00 + 29{,}00} = 3{,}70 \cdot 10^{-2}\ \text{M}$$

Comme dans l'exemple précédent, un résultat provisoire basé sur l'hypothèse que $[H_3O^+] = 1{,}85 \cdot 10^{-3}$ M conduit à une valeur de $1{,}90 \cdot 10^{-3}$ M pour $[A^-]$. On voit que $[A^-]$ n'est plus négligeable par rapport à $[H_3O^+]$, et on doit écrire

$$[H_3O^+] = c_{HCl} + [A^-] = 1{,}85 \cdot 10^{-3} + [A^-] \qquad (15\text{-}1)$$

De plus, à partir du bilan de matière, on sait que

$$[HA] + [A^-] = c_{HA} = 3{,}70 \cdot 10^{-2} \qquad (15\text{-}2)$$

L'expression de la constante de dissociation de HA devient

$$[HA] = \frac{[H_3O^+][A^-]}{1{,}00 \cdot 10^{-4}}$$

En combinant cette expression avec l'équation 15-2, on obtient

$$\frac{[H_3O^+][A^-]}{1{,}00 \cdot 10^{-4}} + [A^-] = 3{,}70 \cdot 10^{-2}$$

$$[A^-] = \frac{3{,}70 \cdot 10^{-6}}{[H_3O^+] + 1{,}00 \cdot 10^{-4}}$$

En remplaçant $[A^-]$ et c_{HCl} dans l'équation 15-1, on obtient

$$[H_3O^+] = 1{,}85 \cdot 10^{-3} + \frac{3{,}70 \cdot 10^{-6}}{[H_3O^+] + 1{,}00 \cdot 10^{-4}}$$

En regroupant les différents termes, on a

$$[H_3O^+]^2 - (1{,}75 \cdot 10^{-3})[H_3O^+] - 3{,}885 \cdot 10^{-6} = 0$$

La résolution de l'équation quadratique donne

$$[H_3O^+] = 3{,}03 \cdot 10^{-3}\ M$$

$$pH = 2{,}52$$

Notez que les contributions à la concentration en ions hydronium dues à HCl ($1{,}85 \cdot 10^{-3}$ M) et à HA ($3{,}03 \cdot 10^{-3}$ M – $1{,}85 \cdot 10^{-3}$ M) sont du même ordre de grandeur. C'est pourquoi on ne peut pas faire la même hypothèse que dans l'exemple 15-1.

Lorsque la quantité de base ajoutée est équivalente à la quantité d'acide chlorhydrique initialement présente, la solution est identique à tout point vue à une solution préparée en dissolvant des quantités appropriées d'acide faible et de chlorure de sodium dans un volume d'eau adéquat. Toutefois, le chlorure de sodium n'a aucun effet sur le pH (si l'on néglige l'augmentation de la force ionique) ; dès lors, la fin de la courbe de titrage est identique à celle d'une solution diluée de HA.

La forme de la courbe de titrage d'un mélange d'acide faible et d'acide fort, et donc les informations que l'on peut en tirer, dépend dans une large mesure de la force de l'acide faible. La **figure 15-1** montre les variations de pH qui se produisent lors du titrage de mélanges contenant de l'acide chlorhydrique et plusieurs acides faibles qui ont des constantes de dissociation différentes. Notez que le saut de pH au premier point d'équivalence est petit ou pratiquement inexistant lorsque la constante de dissociation de l'acide faible est relativement grande (courbes *A* et *B*). Dans ces titrages, on peut seulement déterminer avec certitude le nombre total de millimoles associées aux deux acides. Par contre, si la constante de dissociation de l'acide faible est très petite, on ne peut doser que l'acide fort. Pour des acides faibles de force intermédiaire (K_a un peu plus petit que 10^{-4} mais plus grand que 10^{-8}), il existe généralement deux points de fin de titrage utilisables.

Il est également possible de déterminer la quantité des deux constituants d'un mélange qui contient une base forte et une base faible, avec les mêmes limitations que pour le système acide fort-acide faible. Le calcul des courbes de titrage des mélanges de bases est analogue à celui des mélanges d'acides.

On peut déterminer la composition du mélange d'un acide fort et d'un acide faible par titrage en présence d'indicateurs adéquats, à condition que la constante de dissociation de l'acide faible soit comprise entre 10^{-4} et 10^{-8} et que les concentrations des deux acides soient du même ordre de grandeur.

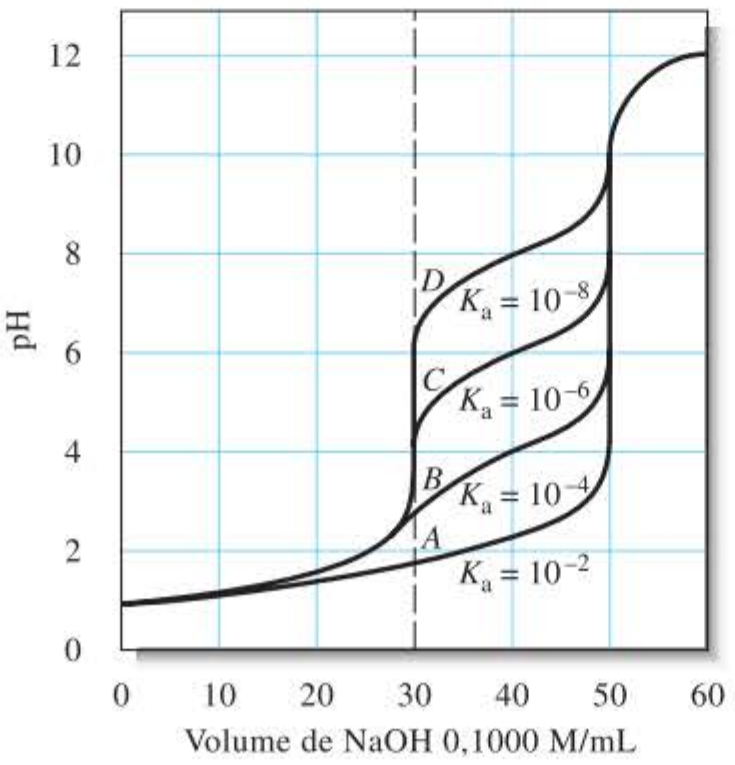


Figure 15-1 Courbes de titrage de mélanges acide fort-acide faible par NaOH 0,1000 M. Chaque titrage est effectué sur 25,00 mL d'une solution qui est 0,1200 M en HCl et 0,0800 M en HA.

15B ACIDES ET BASES POLYFONCTIONNELS

En chimie analytique, il y a plusieurs espèces qui ont au moins deux groupements fonctionnels acides ou basiques. On dit que ces espèces présentent un comportement acide ou basique polyfonctionnel. En général, pour un acide polyfonctionnel comme l'acide phosphorique (H_3PO_4), les espèces protonées (H_3PO_4, $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-}) ont des constantes de dissociation assez différentes pour présenter au moins deux points de fin de titrage.

15B-1 Le système acide phosphorique

Jusqu'à la fin de ce chapitre, on utilisera K_{a1}, K_{a2} pour symboliser la première et la deuxième constante d'acidité des acides et K_{b1}, K_{b2} pour les constantes de basicité successives.

L'acide phosphorique est un exemple typique d'acide polyfonctionnel. En solution aqueuse, il se dissocie selon les trois réactions successives :

$$H_3PO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_2PO_4^- + H_3O^+ \qquad K_{a1} = \frac{[H_3O^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} = 7{,}11 \cdot 10^{-3}$$

En général, $K_{a1} > K_{a2}$, souvent d'un facteur 10^4 à 10^5, à cause des forces électrostatiques. En effet, la première dissociation implique la séparation entre un ion hydronium porteur d'une seule charge positive et un anion porteur d'une seule charge. Dans la deuxième étape, un ion hydronium se sépare d'un anion porteur de deux charges, opération qui exige deux fois plus d'énergie.

$$H_2PO_4^- + H_2O \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + H_3O^+ \qquad K_{a2} = \frac{[H_3O^+][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = 6{,}32 \cdot 10^{-8}$$

$$HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons PO_4^{3-} + H_3O^+ \qquad K_{a3} = \frac{[H_3O^+][PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]} = 4{,}5 \cdot 10^{-13}$$

Une deuxième raison pour laquelle $K_{a1} > K_{a2}$ est d'ordre statistique. Lors de la première étape, un proton peut être détaché de plus de sites que dans la deuxième ou la troisième étape.

Lorsqu'on fait la *somme* de deux étapes successives d'un équilibre, la constante d'équilibre de la réaction globale est égale au *produit* des deux constantes partielles. Ainsi, pour les deux premiers équilibres de dissociation de H_3PO_4, on peut écrire

$$H_3PO_4 + 2H_2O \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + 2H_3O^+ \qquad K_{a1}K_{a2} = \frac{[H_3O^+]^2[HPO_4^{2-}]}{[H_3PO_4]}$$

$$= 7{,}11 \cdot 10^{-3} \times 6{,}32 \cdot 10^{-8} = 4{,}49 \cdot 10^{-10}$$

De la même manière, pour la réaction

$$H_3PO_4 + 3H_2O \rightleftharpoons PO_4^{3-} + 3H_3O^+$$

on peut écrire

$$K_{a1}K_{a2}K_{a3} = \frac{[H_3O^+]^3[PO_4^{3-}]}{H_3PO_4}$$

$$= 7{,}11 \cdot 10^{-3} \times 6{,}32 \cdot 10^{-8} \times 4{,}5 \cdot 10^{-13} = 2{,}0 \cdot 10^{-22}$$

15B-2 Le système acide carbonique-dioxyde de carbone

Lorsque le dioxyde de carbone est dissous dans l'eau, il se forme un système acide dibasique selon les réactions suivantes :

$$CO_2(aq) + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 \qquad K_{hydr} = \frac{[H_2CO_3]}{[CO_2(aq)]} = 2{,}8 \cdot 10^{-3} \qquad (15\text{-}3)$$

$$H_2CO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HCO_3^-$$

$$K_1 = \frac{[H_3O^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = 1{,}5 \cdot 10^{-4} \qquad (15\text{-}4)$$

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CO_3^{2-}$$

$$K_2 = \frac{[H_3O^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = 4{,}69 \cdot 10^{-11} \qquad (15\text{-}5)$$

La première réaction décrit l'hydratation du CO_2 aqueux pour former de l'acide carbonique. Notez que la valeur de K_{hydr} indique que la concentration de $CO_2(aq)$ est beaucoup plus grande que la concentration de H_2CO_3 (en fait, $[H_2CO_3]$ ne vaut que 0,3% de $[CO_2(aq)]$). Dès lors, il est plus utile de discuter de l'acidité de solutions de dioxyde de carbone en combinant les équations 15-3 et 15-4 pour donner

$$CO_2(aq) + 2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HCO_3^- \qquad K_{a1} = \frac{[H_3O^+][HCO_3^-]}{[CO_2(aq)]} \qquad (15\text{-}6)$$

$$= 2{,}8 \cdot 10^{-3} \times 1{,}5 \cdot 10^{-4}$$

$$= 4{,}2 \cdot 10^{-7}$$

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CO_3^{2-} \qquad K_{a2} = 4{,}69 \cdot 10^{-11} \qquad (15\text{-}7)$$

EXEMPLE 15-3

Calculez le pH d'une solution qui est 0,02500 M en CO_2.

Solution

L'expression du bilan de matière des espèces contenant du CO_2 est

$$c^0_{CO_2} = 0{,}02500 = [CO_2(aq)] + [H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]$$

Les faibles valeurs de K_{hydr}, K_1 et K_2 (voir équations 15-3, 15-4 et 15-5) suggèrent que

$$([H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]) << [CO_2(aq)]$$

et l'on peut écrire

$$[CO_2(aq)] \approx c^0_{CO_2} = 0{,}02500 \text{ M}$$

L'équation du bilan des charges est

$$[H_3O^+] = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-]$$

On va ensuite supposer que

$$2[CO_3^{2-}] + [OH^-] << [HCO_3^-]$$

Dès lors,

$$[H_3O^+] \approx [HCO_3^-]$$

En remplaçant ces approximations dans l'équation 15-6, on obtient

$$\frac{[H_3O^+]^2}{0{,}02500} = K_{a1} = 4{,}2 \cdot 10^{-7}$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{0{,}02500 \times 4{,}2 \cdot 10^{-7}} = 1{,}02 \cdot 10^{-4}\ \text{M}$$

$$\text{pH} = -\log(1{,}02 \cdot 10^{-4}) = 3{,}99$$

Les valeurs calculées pour $[H_2CO_3]$, $[CO_3^{2-}]$ et $[OH^-]$ indiquent que les hypothèses sont valables.

DÉFI : Écrivez le nombre d'équations requises pour calculer les concentrations de toutes les espèces présentes dans une solution qui contient des concentrations analytiques molaires connues de Na_2CO_3 et $NaHCO_3$.

Le pH des systèmes polyfonctionnels, comme l'acide phosphorique ou le carbonate de sodium, peut être calculé de manière rigoureuse à l'aide de la méthode systématique de résolution des problèmes d'équilibres multiples décrite dans le chapitre 11. La résolution manuelle de plusieurs équations simultanées est difficile et fastidieuse, mais l'utilisation d'un ordinateur peut la simplifier énormément.[1] Dans de nombreux cas, on peut faire des approximations si les constantes d'équilibre successives de l'acide (ou de la base) diffèrent d'un facteur 10^3 ou plus. Ces approximations permettent de calculer les valeurs de pH des courbes de titrage par les méthodes présentées dans les chapitres précédents.

15C SOLUTIONS TAMPONS COMPRENANT DES ACIDES POLYPROTIQUES

On peut préparer deux systèmes tampons à partir d'un acide faible dibasique et de ses sels. Le premier est constitué de l'acide H_2A et de sa base conjuguée NaHA, et le second, de l'acide NaHA et de sa base conjuguée Na_2A. Le pH du système NaHA/Na_2A est plus élevé que celui du système H_2A/NaHA parce que la constante d'acidité de HA^- est toujours inférieure à celle de H_2A.

On peut établir assez d'équations indépendantes pour calculer de manière rigoureuse la concentration en ions hydronium de chacun de ces systèmes. Toutefois, il est habituellement possible d'admettre qu'un seul équilibre détermine la concentration en ions hydronium de la solution. Ainsi, pour un tampon préparé à partir de H_2A et de NaHA, on peut négliger la dissociation de HA^- en A^{2-}, et le calcul est basé uniquement sur la première dissociation. Grâce à cette simplification, la concentration en ions hydronium se calcule par la méthode décrite dans le paragraphe 9C-1 pour une simple solution tampon. Comme le montre l'exemple 15-4, on peut contrôler la validité de l'hypothèse en calculant une concentration approximative de A^{2-} et en comparant sa valeur aux concentrations de H_2A et de HA^-.

[1] Voir S. R. Crouch et E. J. Holler, *Applications of Microsoft ® Excel in Analytical Chemistry*, 2e éd., ch. 6, Belmont, CA : Brooks/Cole, 2014.

EXEMPLE 15-4

Calculez la concentration en ions hydronium d'une solution tampon qui est 2,00 M en acide phosphorique et 1,50 M en dihydrogénophosphate de potassium.

Solution

Dans cette solution, l'équilibre le plus important est la dissociation de H_3PO_4.

$$H_3PO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + H_2PO_4^- \qquad K_{a1} = \frac{[H_3O^+]\,[H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} = 7{,}11 \cdot 10^{-3}$$

On admet que la dissociation de $H_2PO_4^-$ est négligeable, donc $[HPO_4^{2-}]$ et $[PO_4^{3-}] << [H_2PO_4^-]$ et $[H_3PO_4]$. Dès lors,

$$[H_3PO_4] \approx c^0_{H_3PO_4} = 2{,}00 \text{ M}$$

$$[H_2PO_4^-] \approx c^0_{KH_2PO_4} = 1{,}50 \text{ M}$$

$$[H_3O^+] = \frac{7{,}11 \cdot 10^{-3} \times 2{,}00}{1{,}50} = 9{,}48 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

On utilise ensuite l'expression de la constante d'équilibre K_{a2} pour vérifier si l'hypothèse est valable.

$$K_{a2} = 6{,}32 \cdot 10^{-8} = \frac{[H_3O^+]\,[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = \frac{9{,}48 \cdot 10^{-3}[HPO_4^{2-}]}{1{,}50}$$

La résolution de l'équation donne

$$[HPO_4^{2-}] = 1{,}00 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

Puisque cette concentration est beaucoup plus petite que les concentrations des espèces majoritaires H_3PO_4 et $H_2PO_4^-$, l'hypothèse est validée. Notez que $[PO_4^{3-}]$ est encore plus faible que $[HPO_4^{2-}]$.

Pour un tampon préparé à partir de NaHA et de Na_2A, la seconde dissociation prédomine habituellement, et on ne tient pas compte de l'équilibre

$$HA^- + H_2O \rightleftharpoons H_2A + OH^-$$

La concentration de H_2A est négligeable par rapport à celle de HA^- ou de A^{2-}. On peut donc calculer la concentration en ions hydronium à partir de la deuxième constante de dissociation, en considérant qu'il s'agit d'une simple solution tampon. Pour vérifier l'hypothèse, on compare la concentration de H_2A avec les concentrations de HA^- et de A^{2-}, comme dans l'exemple 15-5.

EXEMPLE 15-5

Calculez la concentration en ions hydronium d'un tampon qui est 0,0500 M en hydrogénophtalate de potassium (KHP) et 0,150 M en phtalate de potassium (K_2P).

Solution

Dans cette solution, l'équilibre le plus important est le suivant :

$$HP^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + P^{2-} \qquad \frac{[H_3O^+][P^{2-}]}{[HP^-]} = K_{a2} = 3{,}91 \cdot 10^{-6}$$

On fait l'hypothèse que la concentration de H_2P est négligeable dans cette solution, c'est pourquoi

$$[HP^-] \approx c^0_{KHP} = 0{,}0500 \text{ M}$$

$$[P^{2-}] \approx c^0_{K_2P} = 0{,}150 \text{ M}$$

$$[H_3O^+] = \frac{3{,}91 \cdot 10^{-6} \times 0{,}0500}{0{,}150} = 1{,}30 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

Pour vérifier la première hypothèse, on calcule une valeur approchée de $[H_2P]$ en remplaçant $[H_3O^+]$ et $[HP^-]$ par leurs valeurs numériques dans l'expression de K_{a1} :

$$K_{a1} = \frac{[H_3O^+][HP^-]}{[H_2P]} = 1{,}12 \cdot 10^{-3} = \frac{1{,}30 \cdot 10^{-6} \times 0{,}0500}{[H_2P]}$$

$$[H_2P] = 6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

Puisque $[H_2P] \ll [HP^-]$ et $[P^{2-}]$, on justifie l'hypothèse selon laquelle la réaction de HP^- pour former OH^- est négligeable.

Dans presque tous les cas, l'hypothèse qu'il n'existe qu'un seul équilibre principal, illustrée dans les exemples 15-4 et 15-5, permet une estimation satisfaisante du pH de mélanges tampons dérivés d'acides polyfonctionnels. Cependant, on observe des erreurs importantes lorsque la concentration de l'acide ou du sel est très faible ou lorsque les valeurs numériques des deux constantes de dissociation sont proches l'une de l'autre. Dans ces cas, il faut effectuer un calcul plus rigoureux.

15D CALCUL DU pH DE SOLUTIONS DE SELS AMPHOTÈRES

On n'a pas encore vu comment calculer le pH de solutions de sels qui ont à la fois des propriétés acides et basiques, c'est-à-dire de sels qui sont amphotères. Ces sels se forment au cours du titrage des acides et des bases polyfonctionnels. Ainsi, lorsqu'on ajoute 1 mol de NaOH à une solution qui contient 1 mol de l'acide H_2A, il se forme 1 mol de NaHA. Le pH de cette solution est déterminé par les deux équilibres qui s'établissent entre HA^- et l'eau :

$$HA^- + H_2O \rightleftharpoons A^{2-} + H_3O^+$$

et

$$HA^- + H_2O \rightleftharpoons H_2A + OH^-$$

Si la première réaction prédomine, la solution sera acide. Si la seconde l'emporte, la solution sera basique. Une solution de NaHA sera acide ou basique selon les valeurs relatives des constantes d'équilibre de ces réactions.

$$K_{a2} = \frac{[H_3O^+][A^{2-}]}{[HA^-]} \tag{15-8}$$

$$K_{b2} = \frac{K_e}{K_{a1}} = \frac{[H_2A][OH^-]}{[HA^-]} \tag{15-9}$$

où K_{a1} et K_{a2} sont les constantes d'acidité de H_2A et K_{b2} est la constante de basicité de HA^-. Si K_{b2} est plus grand que K_{a2}, la solution est basique. Elle est acide si K_{a2} est plus grand que K_{b2}.

Pour établir une expression de la concentration en ions hydronium dans une solution de HA^-, on utilise la méthode systématique décrite dans le paragraphe 11A. On établit d'abord l'expression du bilan de matière.

$$c_{NaHA} = [HA^-] + [H_2A] + [A^{2-}] \tag{15-10}$$

L'équation du bilan des charges est

$$[Na^+] + [H_3O^+] = [HA^-] + 2[A^{2-}] + [OH^-]$$

Puisque la concentration en ions sodium est égale à la concentration analytique molaire de NaHA, cette dernière équation peut s'écrire

$$c_{NaHA} + [H_3O^+] = [HA^-] + 2[A^{2-}] + [OH^-] \tag{15-11}$$

On a ainsi quatre équations algébriques (les équations 15-10 et 15-11 et les deux expressions des constantes de dissociation de H_2A) et on a besoin d'une équation supplémentaire pour résoudre ce problème à cinq inconnues. Le produit ionique de l'eau est utilisé à cette fin :

$$K_e = [H_3O^+][OH^-]$$

La résolution rigoureuse de ces cinq équations est relativement difficile, mais les méthodes informatiques ont rendu cette tâche moins redoutable qu'auparavant.[2] Cependant, pour simplifier le problème, on peut faire une approximation raisonnable qui s'applique à la plupart des solutions d'amphotères. On soustrait d'abord l'équation du bilan de matière de l'équation du bilan des charges.

$$c_{NaHA} + [H_3O^+] = [HA^-] + 2[A^{2-}] + [OH^-] \qquad \text{bilan des charges}$$

$$c_{NaHA} = [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}] \qquad \text{bilan de matière}$$

$$[H_3O^+] = [A^{2-}] + [OH^-] - [H_2A] \tag{15-12}$$

[2] Voir S. R. Crouch et E. J. Holler, *Applications of Microsoft ® Excel in Analytical Chemistry*, 2e éd., ch. 6, Belmont, CA : Brooks/Cole, 2014.

On reformule ensuite les expressions des constantes d'acidité de H_2A et de HA^- pour obtenir

$$[H_2A] = \frac{[H_3O^+][HA^-]}{K_{a1}}$$

$$[A^{2-}] = \frac{K_{a2}[HA^-]}{[H_3O^+]}$$

En combinant ces expressions et l'expression de K_e avec l'équation 15-12, on obtient

$$[H_3O^+] = \frac{K_{a2}[HA^-]}{[H_3O^+]} + \frac{K_e}{[H_3O^+]} - \frac{[H_3O^+][HA^-]}{K_{a1}}$$

En multipliant par $[H_3O^+]$, cela donne

$$[H_3O^+]^2 = K_{a2}[HA^-] + K_e - \frac{[H_3O^+]^2[HA^-]}{K_{a1}}$$

En regroupant les termes, on obtient

$$\left[H_3O^+\right]^2\left(\frac{\left[HA^-\right]}{K_{a1}}+1\right) = K_{a2}\left[HA^-\right]+K_e$$

Cette équation se réorganise en

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_{a2}[HA^-] + K_e}{1 + [HA^-]/K_{a1}}} \qquad (15\text{-}13)$$

Dans la plupart des cas, on peut faire l'approximation que

$$[HA^-] \approx c_{NaHA} \qquad (15\text{-}14)$$

Combinée avec cette relation, l'équation 15-13 devient

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_{a2}c_{NaHA} + K_e}{1 + c_{NaHA}/K_{a1}}} \qquad (15\text{-}15)$$

L'approximation introduite par l'équation 15-14 implique que $[HA^-]$ est beaucoup plus grand que toutes les autres concentrations d'équilibre des équations 15-10 et 15-11. Cette hypothèse n'est pas valable pour des solutions très diluées de NaHA ou lorsque K_{a2} ou K_e/K_{a1} sont relativement grands.

Il arrive souvent que le rapport c_{NaHA}/K_{a1} soit beaucoup plus grand que 1 dans le dénominateur de l'équation 15-15, et que le produit $K_{a2}c_{NaHA}$ soit beaucoup plus grand que K_e dans le numérateur. Dans de tels cas, l'équation 15-15 se simplifie en

Il faut toujours contrôler les hypothèses impliquées dans l'équation 15-16.

$$[H_3O^+] \approx \sqrt{K_{a1}K_{a2}} \qquad (15\text{-}16)$$

Notez que l'équation 15-16 ne contient pas le terme c_{NaHA}, ce qui implique que le pH des solutions de ce type reste constant dans un très large domaine de concentrations de la solution où les hypothèses sont valables.

EXEMPLE 15-6

Calculez la concentration en ions hydronium d'une solution de Na_2HPO_4 $1{,}00 \cdot 10^{-3}$ M.

Solution

Les constantes de dissociation pertinentes sont K_{a2} et K_{a3} dont les expressions contiennent toutes deux $[HPO_4^{2-}]$. Leurs valeurs sont $K_{a2} = 6{,}32 \cdot 10^{-8}$ et $K_{a3} = 4{,}5 \cdot 10^{-13}$. Dans le cas d'une solution de Na_2HPO_4, l'équation 15-15 peut s'écrire

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_{a3}c_{NaOH} + K_e}{1 + c_{NaOH}/K_{a2}}}$$

Notez que l'on a remplacé K_{a2} par K_{a3} et K_{a1} par K_{a2} dans l'équation 15-15 puisque ce sont les constantes de dissociation appropriées pour Na_2HPO_4.

Si l'on fait à nouveau les hypothèses qui ont conduit à l'équation 15-16, on trouve que le terme $c_{NaHA}/K_{a2} = 1{,}00 \cdot 10^{-3}/6{,}32 \cdot 10^{-8}$ est beaucoup plus grand que 1, ce qui permet de simplifier le dénominateur. Toutefois, au numérateur, le produit $K_{a3}c_{NaHA} = 4{,}50 \cdot 10^{-13} \times 1{,}00 \cdot 10^{-3}$ n'est pas plus grand que K_e, donc on ne peut pas faire de simplification. C'est pourquoi on utilise une forme partiellement simplifiée de l'équation 15-15 :

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_{a3}c_{NaOH} + K_e}{c_{NaOH}/K_{a2}}}$$

$$= \sqrt{\frac{4{,}5 \cdot 10^{-13} \times 1{,}00 \cdot 10^{-3} + 1{,}00 \cdot 10^{-14}}{1{,}00 \cdot 10^{-3}/6{,}32 \cdot 10^{-8}}} = 8{,}1 \cdot 10^{-10}\ \text{M}$$

En utilisant l'équation 15-16, on obtiendrait $1{,}7 \cdot 10^{-10}$ M, ce qui est une erreur importante.

EXEMPLE 15-7

Calculez la concentration en ions hydronium d'une solution de NaH_2PO_4 0,0100 M.

Solution

Les deux constantes de dissociation importantes (celles qui contiennent $[H_2PO_4^-]$) sont $K_{a1} = 7{,}11 \cdot 10^{-3}$ et $K_{a2} = 6{,}32 \cdot 10^{-8}$. On voit que le dénominateur de l'équation 15-15 ne peut pas être simplifié, mais que le numérateur se réduit à $K_{a2}c_{NaH_2PO_4}$. Dès lors, l'équation 15-15 devient

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{6{,}32 \cdot 10^{-8} \times 1{,}00 \cdot 10^{-2}}{1 + 1{,}00 \cdot 10^{-2}/7{,}11 \cdot 10^{-3}}} = 1{,}62 \cdot 10^{-5}\ \text{M}$$

EXEMPLE 15-8

Calculez la concentration en ions hydronium d'une solution de $NaHCO_3$ 0,100 M.

Solution

Comme on l'a fait plus tôt (page 353), on suppose que $[H_2CO_3] \ll [CO_2(aq)]$ et que les équilibres suivants décrivent bien le système :

$$CO_2(aq) + 2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HCO_3^- \qquad K_{a1} = \frac{[H_3O^+]\,[HCO_3^-]}{[CO_2(aq)]}$$

$$= 4{,}2 \cdot 10^{-7}$$

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CO_3^{2-} \qquad K_{a2} = \frac{[H_3O^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = 4{,}69 \cdot 10^{-11}$$

Notez que $c_{NaHA}/K_{a1} >> 1$ donc on peut simplifier le dénominateur de l'équation 15-15. De plus, $K_{a2}c_{NaHA}$ vaut $4{,}69 \cdot 10^{-12}$, ce qui est nettement plus grand que K_e. Dès lors, l'équation 15-16 s'applique et

$$[H_3O^+] = \sqrt{4{,}2 \cdot 10^{-7} \times 4{,}69 \cdot 10^{-11}} = 4{,}4 \cdot 10^{-9}\ M$$

15E COURBES DE TITRAGE DES ACIDES POLYFONCTIONNELS

Les composés qui ont deux ou plusieurs groupements fonctionnels acides présentent plusieurs points de fin de titrage si les forces de ces acides sont suffisamment différentes. Les techniques de calcul décrites dans le chapitre 14 permettent d'établir des courbes de titrage théoriques relativement exactes pour des acides polyprotiques si le rapport K_{a1}/K_{a2} est d'au moins 10^3. Si ce rapport est plus petit, l'erreur devient excessive, surtout dans la région du premier point d'équivalence, et il faut procéder à un traitement plus rigoureux des relations d'équilibre.

La **figure 15-2** représente la courbe de titrage d'un acide diprotique H_2A dont les constantes de dissociation sont $K_{a1} = 1{,}00 \cdot 10^{-3}$ et $K_{a2} = 1{,}00 \cdot 10^{-7}$. Puisque le rapport K_{a1}/K_{a2} est nettement plus grand que 10^3, on peut calculer cette courbe (à l'exception du premier point d'équivalence) en utilisant la méthode développée dans le chapitre 14 pour les acides faibles monoprotiques. Ainsi, pour obtenir le pH initial (point *A*), on considère que le système ne contient qu'un seul acide faible monoprotique dont la constante de dissociation K_{a1} vaut $1{,}00 \cdot 10^{-3}$. Dans la région *B*, on a l'équivalent d'une

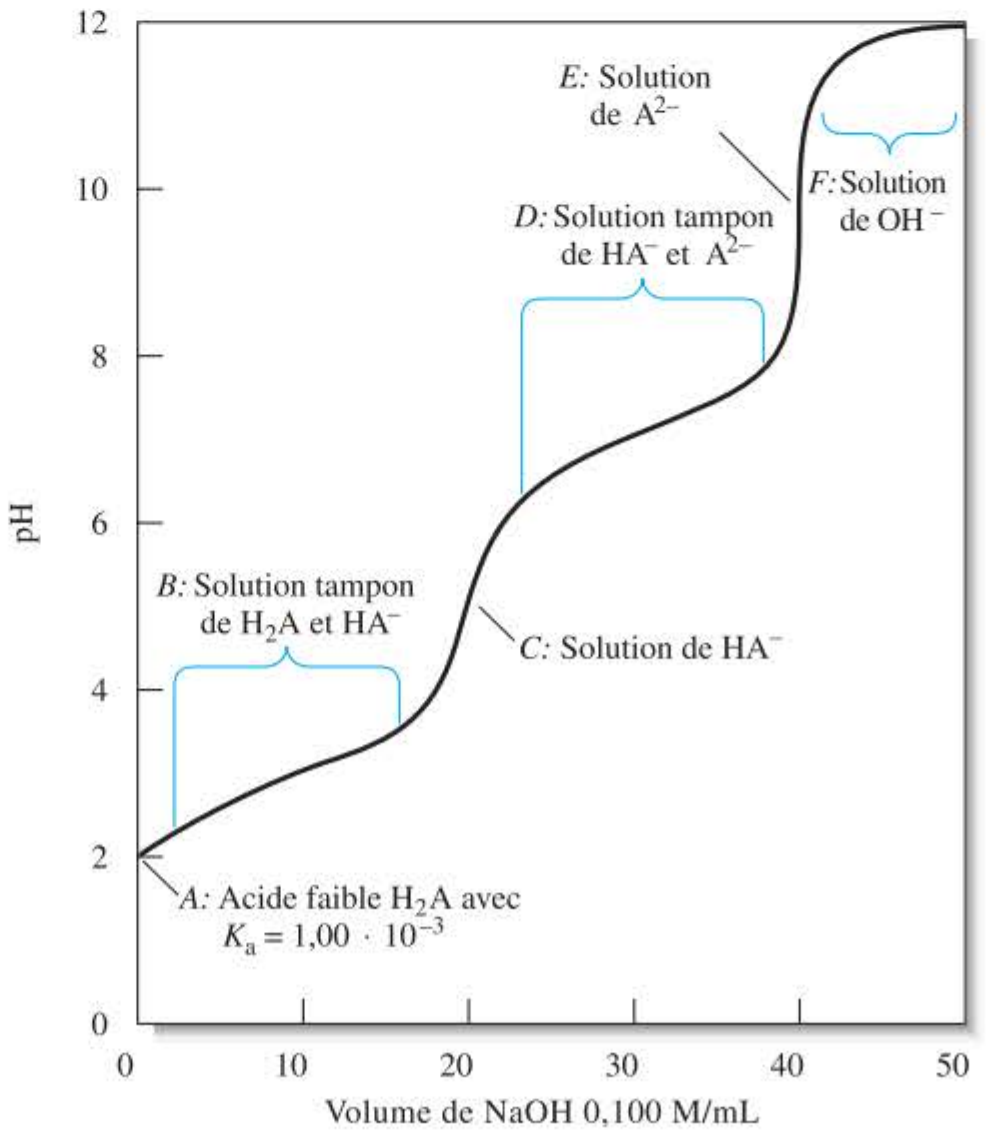


Figure 15-2 Titrage de 20,0 mL de H_2A 0,1000 M par NaOH 0,1000 M. Pour H_2A, $K_{a1} = 1{,}00 \cdot 10^{-3}$ et $K_{a2} = 1{,}00 \cdot 10^{-7}$. La méthode de calcul du pH est indiquée pour plusieurs points et diverses régions de la courbe de titrage.

simple solution tampon constituée d'un acide faible H_2A et de sa base conjuguée HA^-, ce qui revient à considérer que $[A^{2-}]$ est négligeable par rapport à $[H_2A]$ et $[HA^-]$ et qu'on emploie l'équation 9-29 (page 220) pour obtenir $[H_3O^+]$. Au premier point d'équivalence (point *C*), on a une solution de sel amphotère et on utilise l'équation 15-15 ou l'une de ses simplifications pour calculer la concentration en ions hydronium. Dans la région *D*, on a un second tampon constitué de l'acide faible HA^- et de sa base conjuguée A^{2-}, et on calcule le pH à l'aide de la deuxième constante de dissociation $K_{a2} = 1{,}00 \cdot 10^{-7}$. Au point *E*, la solution contient la base conjuguée d'un acide faible dont la constante de dissociation vaut $1{,}00 \cdot 10^{-7}$. Dans ce cas, on admet que la concentration en hydroxyde de la solution est déterminée uniquement par la réaction de A^{2-} avec l'eau pour former HA^- et OH^-. Enfin, dans la région *F*, on a un excès de NaOH et on calcule la concentration en hydroxyde à partir de la molarité du NaOH présent en excès. On calcule ensuite le pH à partir de cette valeur et du produit ionique de l'eau.

L'exemple 15-9 illustre un exemple un peu plus compliqué, celui du titrage de l'acide maléique diprotique (H_2M) par NaOH. Bien que le rapport K_{a1}/K_{a2} soit assez grand pour pouvoir utiliser la méthode que l'on vient de décrire, la valeur de K_{a1} est tellement grande que l'on ne peut pas effectuer certaines des simplifications que l'on vient de voir, surtout dans les régions juste avant et juste après les points d'équivalence.

EXEMPLE 15-9

Calculez la courbe de titrage de 25,00 mL d'acide maléique HOOC—CH=CH—COOH 0,1000 M par NaOH 0,1000 M.

Solution

On peut écrire les deux équilibres de dissociation

$$H_2M + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HM^- \qquad K_{a1} = 1{,}3 \cdot 10^{-2}$$

$$HM^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + M^{2-} \qquad K_{a2} = 5{,}9 \cdot 10^{-7}$$

Puisque le rapport K_{a1}/K_{a2} est élevé ($2 \cdot 10^4$), on peut procéder comme on vient de l'expliquer.

pH initial

Au départ, la solution est 0,1000 M en H_2M. En ce point, seule la première dissociation contribue de manière appréciable à $[H_3O^+]$; dès lors,

$$[H_3O^+] \approx [HM^-]$$

Le bilan de matière implique que

$$c^0_{H_2M} = [H_2M] + [HM^-] + [M^{2-}] = 0{,}1000 \text{ M}$$

Puisque la deuxième dissociation est négligeable, $[M^{2-}]$ est très petit de sorte que

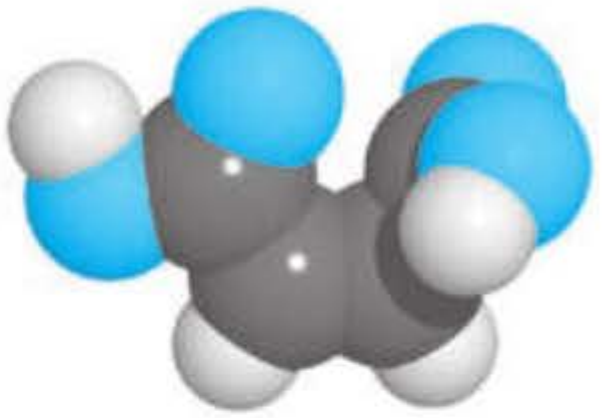
$$c^0_{H_2M} \approx [H_2M] + [HM^-] = 0{,}1000 \text{ M}$$

ou

$$[H_2M] = 0{,}1000 - [HM^-] = 0{,}1000 - [H_3O^+]$$

En combinant cette relation avec l'expression de K_{a1}, on obtient

$$K_{a1} = 1{,}3 \cdot 10^{-2} = \frac{[H_3O^+][HM^-]}{[H_2M]} = \frac{[H_3O^+]^2}{0{,}1000 - [H_3O^+]}$$



Modèles moléculaires de l'acide maléique, ou acide (*Z*)-butènedioïque (en haut), et de l'acide fumarique, ou acide (*E*)-butènedioïque (en bas). Ces diastéréo-isomères présentent des différences frappantes dans leurs propriétés tant physiques que chimiques. Comme l'isomère *cis* (l'acide maléique) a ses deux groupements carboxyliques du même côté de la molécule, le composé élimine de l'eau pour former l'anhydride maléique cyclique, qui est un précurseur très réactif largement utilisé dans les plastiques, les colorants, les médicaments et les engrais. L'acide fumarique, qui est essentiel pour la respiration animale et végétale, est utilisé dans l'industrie comme antioxydant dans la synthèse des résines et pour fixer les couleurs lors des teintures. Il est intéressant de comparer les valeurs des pK_a des deux acides ; pour l'acide fumarique, $pK_{a1} = 3{,}05$ et $pK_{a2} = 4{,}49$; pour l'acide maléique, $pK_{a1} = 1{,}89$ et $pK_{a2} = 6{,}23$. DÉFI : expliquez les différences entre les valeurs de pK_a en vous basant sur les différences de structure moléculaire.

que l'on peut reformuler en

$$[H_3O^+]^2 + 1{,}3 \cdot 10^{-2}[H_3O^+] - 1{,}3 \cdot 10^{-3} = 0$$

Puisque K_{a1} de l'acide maléique est relativement grand, il faut résoudre l'équation quadratique ou trouver $[H_3O^+]$ par approximations successives. De cette manière, on obtient

$$[H_3O^+] = 3{,}01 \cdot 10^{-2}\ M$$

$$pH = -\log(3{,}01 \cdot 10^{-2}) = 1{,}52$$

Première zone tampon

L'addition de base, par exemple 5,00 mL, conduit à la formation d'un tampon constitué de l'acide faible H_2M et de sa base conjuguée HM^-. Dans la mesure où la dissociation de HM^- en M^{2-} est négligeable, la solution peut être traitée comme un simple système tampon. L'application des équations 9-27 et 9-28 (page 220) donne donc

$$c_{NaHM} \approx [HM^-] = \frac{5{,}00 \times 0{,}1000}{25{,}00 + 5{,}00} = 1{,}67 \cdot 10^{-2}\ M$$

$$c_{H_2M} \approx [H_2M] = \frac{25{,}00 \times 0{,}1000 - 5{,}00 \times 0{,}1000}{25{,}00 + 5{,}00} = 6{,}67 \cdot 10^{-2}\ M$$

En portant ces valeurs dans l'expression de la constante d'équilibre K_{a1}, on obtient une valeur provisoire de $5{,}2 \cdot 10^{-2}$ M pour $[H_3O^+]$. Cependant, il est évident que l'hypothèse $[H_3O^+] << c_{H_2M}$ ou c_{HM^-} n'est pas valable ; c'est pourquoi il faut utiliser les équations 9-25 et 9-26, et

$$[HM^-] = 1{,}67 \cdot 10^{-2} + [H_3O^+] - [OH^-]$$

$$[H_2M] = 6{,}67 \cdot 10^{-2} - [H_3O^+] + [OH^-]$$

Puisque la solution est relativement acide, l'hypothèse que $[OH^-]$ est négligeable se justifie certainement. En combinant ces expressions avec la relation de la constante de dissociation, on obtient

$$K_{a1} = \frac{[H_3O^+](1{,}67 \cdot 10^{-2} + [H_3O^+])}{6{,}67 \cdot 10^{-2} - [H_3O^+]} = 1{,}3 \cdot 10^{-2}$$

$$[H_3O^+]^2 + 2{,}97 \cdot 10^{-2}[H_3O^+] - 8{,}67 \cdot 10^{-4} = 0$$

$$[H_3O^+] = 1{,}81 \cdot 10^{-2}\ M$$

$$pH = -\log(1{,}81 \cdot 10^{-2}) = 1{,}74$$

On peut calculer de la même manière des points supplémentaires de la première région tampon jusqu'à l'approche du premier point d'équivalence.

Juste avant le premier point d'équivalence

Juste avant le premier point d'équivalence, la concentration en H_2M est tellement faible qu'elle devient comparable à la concentration en M^{2-}, et il faut tenir compte du second équilibre. À 0,10 mL du premier point d'équivalence, on a une solution constituée essentiellement de HM^- avec une petite quantité de H_2M restant et une petite quantité de M^{2-} formé. Par exemple, après addition de 24,90 mL de NaOH,

$$[HM^-] \approx c_{NaHM} = \frac{24{,}90 \times 0{,}1000}{25{,}00 + 24{,}90} = 4{,}99 \cdot 10^{-2}\ M$$

$$c_{H2M} = \frac{25{,}00 \times 0{,}1000 - 24{,}90 \times 0{,}1000}{25{,}00 + 24{,}90} = 2{,}00 \cdot 10^{-4}\ M$$

Le bilan de matière donne

$$c_{H_2M} + c_{NaHM} = [H_2M] + [HM^-] + [M^{2-}]$$

Le bilan des charges donne

$$[H_3O^+] + [Na^+] = [HM^-] + 2[M^{2-}] + [OH^-]$$

Puisque la solution au premier point d'équivalence est constituée essentiellement de l'acide HM^-, on peut négliger $[OH^-]$ dans l'équation précédente et remplacer $[Na^+]$ par c_{NaHM}, et on obtient

$$c_{NaHM} = [HM^-] + 2[M^{2-}] - [H_3O^+]$$

En combinant ceci avec le bilan de matière et en tirant $[H_3O^+]$, on a

$$[H_3O^+] = c_{H_2M} + [M^{2-}] - [H_2M]$$

Si l'on exprime $[M^{2-}]$ et $[H_2M]$ en termes de $[HM^-]$ et $[H_3O^+]$, le résultat est

$$\left[H_3O^+\right] = c_{H_2M} + \frac{K_{a2}\left[HM^-\right]}{\left[H_3O^+\right]} - \frac{\left[H_3O^+\right]\left[HM^-\right]}{K_{a1}}$$

En multipliant par $[H_3O^+]$, cela donne

$$\left[H_3O^+\right]^2\left(1 + \frac{\left[HM^-\right]}{K_{a1}}\right) - c_{H_2M}\left[H_3O^+\right] - K_{a2}\left[HM^-\right] = 0$$

En remplaçant $[HM^-]$ par $4{,}99 \cdot 10^{-2}$ M, c_{H_2M} par $2{,}00 \cdot 10^{-4}$ M, et K_{a1} et K_{a2} par leurs valeurs, on obtient

$$4{,}838\ [H_3O^+]^2 - 2{,}00 \cdot 10^{-4}\ [H_3O^+] - 2{,}94 \cdot 10^{-8} = 0$$

La solution de cette équation est

$$[H_3O^+] = 1{,}014 \cdot 10^{-4}\ M$$

$$pH = 3{,}99$$

Si l'on applique le même raisonnement à 24,99 mL de titrant, on trouve

$$[H_3O^+] = 8{,}01 \cdot 10^{-5}\ M$$

$$pH = 4{,}10$$

Premier point d'équivalence

Au premier point d'équivalence,

$$[HM^-] \approx c_{NaHM} = \frac{25{,}00 \times 0{,}1000}{25{,}00 + 25{,}00} = 5{,}00 \cdot 10^{-2}\ M$$

La simplification du numérateur de l'équation 15-15 est certainement justifiée. Par contre, le second terme du dénominateur n'est pas << 1. Dès lors,

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_{a2} c_{HM^-}}{1 + c_{HM^-}/K_{a1}}} = \sqrt{\frac{5{,}9 \cdot 10^{-7} \times 5{,}00 \cdot 10^{-2}}{1 + 5{,}00 \cdot 10^{-2}/1{,}3 \cdot 10^{-2}}}$$

$$= 7{,}80 \cdot 10^{-5}\ M$$

$$pH = -\log(7{,}80 \cdot 10^{-5}) = 4{,}11$$

Juste après le premier point d'équivalence

Avant le deuxième point d'équivalence, on peut obtenir la concentration en HM^- et M^{2-} à partir de la stœchiométrie du titrage. Ainsi, après addition de 25,01 mL de NaOH, ces valeurs sont

$$c_{NaHM} = \frac{\text{mmol NaHM formé} - (\text{mmol NaOH ajouté} - \text{mmol NaHM formé})}{\text{volume total solution}}$$

$$= \frac{25{,}00 \times 0{,}1000 - (25{,}01 - 25{,}00) \times 0{,}1000}{25{,}00 + 25{,}01} = 0{,}04997\ M$$

$$c_{Na_2M} = \frac{(\text{mmol NaOH ajouté} - \text{mmol NaHM formé})}{\text{volume total solution}} = 1{,}9996 \cdot 10^{-5}\ M$$

Dans la zone des quelques dixièmes de millilitres après le premier point d'équivalence, la solution est constituée essentiellement de HM^- avec une petite quantité de M^{2-} formé suite au titrage. Le bilan de matière est

$$c_{Na_2M} + c_{NaHM} = [H_2M] + [HM^-] + [M^{2-}] = 0{,}04997 + 1{,}9996 \cdot 10^{-5}$$

$$= 0{,}04999\ M$$

et le bilan des charges est

$$[H_3O^+] + [Na^+] = [HM^-] + 2[M^{2-}] + [OH^-]$$

De nouveau, la solution doit être acide, et on peut négliger $[OH^-]$ dans l'équation précédente. La concentration en Na^+ est égale au nombre de millimoles de NaOH ajouté divisé par le volume total, soit

$$[Na^+] = \frac{25{,}01 \times 0{,}1000}{25{,}00 + 25{,}01} = 0{,}05001\ M$$

En soustrayant le bilan de matière du bilan des charges, on obtient pour $[H_3O^+]$

$$[H_3O^+] = [M^{2-}] - [H_2M] + (c_{Na_2M} + c_{NaHM}) - [Na^+]$$

Si l'on exprime $[M^{2-}]$ et $[H_2M]$ en termes de l'espèce majoritaire $[HM^-]$, on a

$$[H_3O]^+ = \frac{K_{a2}[HM^-]}{[H_3O]^+} - \frac{[H_3O]^+[HM^-]}{K_{a1}} + \left(c_{Na_2M} + c_{NaHM}\right) - [Na^+]$$

Puisque $[HM^-] \approx c_{NaHM} = 0{,}04999$ M, on peut remplacer $c_{Na_2M} + c_{NaHM}$ et $[Na^+]$ par leurs valeurs numériques dans cette équation et, après réorganisation, obtenir l'équation quadratique suivante :

$$[H_3O]^+ = \frac{K_{a2}(0{,}04997)}{[H_3O]^+} - \frac{[H_3O]^+(0{,}04997)}{K_{a1}} - 1{,}9996 \times 10^{-5}$$

$$K_{a1}[H_3O^+]^2 = 0{,}04997K_{a1}K_{a2} - 0{,}04997[H_3O^+]^2 - 1{,}9996 \cdot 10^{-5}K_{a1}[H_3O^+]$$

$$(K_{a1} + 0{,}04997)[H_3O^+]^2 + 1{,}9996 \cdot 10^{-5}K_{a1}[H_3O^+] - 0{,}04997K_{a1}K_{a2} = 0$$

On peut résoudre cette équation en $[H_3O^+]$:

$$[H_3O^+] = 7{,}60 \cdot 10^{-5}\ \text{M}$$

$$\text{pH} = 4{,}12$$

Deuxième zone tampon

L'addition supplémentaire de base à la solution crée un nouveau système tampon constitué de HM^- et M^{2-}. Lorsqu'on a ajouté assez de base pour pouvoir négliger la réaction de HM^- avec l'eau pour former OH^- (quelques dixièmes de millilitre au-delà du premier point d'équivalence), le pH du mélange s'obtient facilement à partir de K_{a2}. Ainsi, après l'addition de 25,50 mL de NaOH,

$$[M^{2-}] \approx c_{Na_2M} = \frac{(25{,}50 - 25{,}00) \times 0{,}1000}{25{,}00 + 25{,}50} = \frac{0{,}050}{50{,}50}\ \text{M}$$

et la concentration molaire de NaHM vaut

$$[HM^-] \approx c_{NaHM} = \frac{25{,}00 \times 0{,}1000 - (25{,}50 - 25{,}00) \times 0{,}1000}{25{,}00 + 25{,}50} = \frac{2{,}450}{50{,}50}\ \text{M}$$

En portant ces valeurs dans l'expression de K_{a2}, on obtient

$$K_{a2} = \frac{[H_3O]^+[M^{2-}]}{[HM^-]} = \frac{[H_3O]^+\left(0{,}050/\cancel{50{,}50}\right)}{2{,}45/\cancel{50{,}50}} = 5{,}9 \cdot 10^{-7}$$

$$[H_3O^+] = 2{,}89 \cdot 10^{-5}\ \text{M}$$

L'hypothèse selon laquelle $[H_3O^+]$ est beaucoup plus petit que c_{HM^-} et $c_{M^{2-}}$ est valable et pH = 4,54. Les autres valeurs de la deuxième région tampon se calculent de la même manière.

Juste avant le deuxième point d'équivalence

Juste avant le deuxième point d'équivalence (au-delà de 49,90 mL de NaOH), le rapport $[M^{2-}]/[HM^-]$ devient important, et l'équation simplifiée du tampon ne s'applique plus. Après 49,90 mL, $c_{NaHM} = 1{,}335 \cdot 10^{-4}$ M et $c_{Na_2M} = 0{,}03324$ M. L'équilibre principal est maintenant

$$M^{2-} + H_2O \rightleftharpoons OH^- + HM^-$$

On peut écrire la constante d'équilibre

$$K_{b1} = \frac{K_e}{K_{a2}} = \frac{[OH^-][HM^-]}{[M^{2-}]} = \frac{[OH^-](1{,}335 \cdot 10^{-4} + [OH^-])}{(0{,}03324 - [OH^-])}$$
$$= \frac{1{,}00 \cdot 10^{-14}}{5{,}9 \cdot 10^{-7}} = 1{,}69 \cdot 10^{-8}$$

Dans ce cas, il est plus facile de résoudre l'équation en $[OH^-]$ qu'en $[H_3O^+]$. La résolution de l'équation quadratique résultante donne

$$[OH^-] = 4{,}10 \cdot 10^{-6}\ M$$

$$pOH = 5{,}39$$

$$pH = 14 - pOH = 8{,}61$$

Le même raisonnement s'applique pour 49,99 mL, ce qui donne $[OH^-] = 1{,}80 \cdot 10^{-5}$ M et pH = 9,26.

Deuxième point d'équivalence

Après l'addition de 50,00 mL d'hydroxyde de sodium 0,1000 M, la solution est 0,0333 M en Na_2M (2,5 mmol/75,00 mL). La réaction de la base M^{2-} avec l'eau constitue l'équilibre prédominant dans le système et le seul dont il faille tenir compte. Dès lors,

$$M^{2-} + H_2O \rightleftharpoons OH^- + HM^-$$

$$K_{b1} = \frac{K_e}{K_{a2}} = \frac{[OH^-][HM^-]}{[M^{2-}]} = 1{,}69 \cdot 10^{-8}$$

$$[OH^-] \approx [HM^-]$$

$$[M^{2-}] = 0{,}0333 - [OH^-] \approx 0{,}0333$$

$$\frac{[OH^-]^2}{0{,}0333} = 1{,}69 \cdot 10^{-8}$$

$$[OH^-] = 2{,}37 \cdot 10^{-5}\ M \text{ et } pOH = -\log(2{,}37 \cdot 10^{-5}) = 4{,}62$$

$$pH = 14{,}00 - 4{,}62 = 9{,}38$$

Juste après le deuxième point d'équivalence

Dans la zone juste après le deuxième point d'équivalence (50,01 mL, par exemple), on doit encore tenir compte de la réaction de M^{2-} avec l'eau pour former OH^- puisqu'on n'a pas ajouté assez d'excès de OH^- pour supprimer cette réaction. La concentration analytique de M^{2-} est égale au nombre de millimoles de M^{2-} produit divisé par le volume total de solution :

$$c_{Na_2M} = \frac{25{,}00 \times 0{,}1000}{25{,}00 + 50{,}01} = 0{,}03333\ M$$

Les OH^- proviennent maintenant de la réaction de M^{2-} avec l'eau et de l'excès de OH^- ajouté comme titrant. L'excès de OH^- est égal au nombre de millimoles de NaOH ajouté moins le nombre requis pour atteindre la deuxième équivalence, divisé par le volume total, soit

$$[OH^-]_{excès} = \frac{(50{,}01 - 50{,}00) \times 0{,}1000}{25{,}00 + 50{,}01} = 1{,}3333 \cdot 10^{-5}\ M$$

On peut maintenant déterminer $[HM^-]$ à partir de K_{b1}.

$$[M^{2-}] = c_{Na_2M} - [HM^-] = 0{,}03333 - [HM^-]$$

$$[OH^-] = 1{,}3333 \cdot 10^{-5} + [HM^-]$$

$$K_{b1} = \frac{[HM^-][OH^-]}{[M^{2-}]} = \frac{[HM^-](1{,}3333 \cdot 10^{-5} + [HM^-])}{0{,}03333 - [HM^-]} = 1{,}69 \cdot 10^{-8}$$

L'équation quadratique en $[HM^-]$ est

$$[HM^-]^2 + (1{,}3333 \cdot 10^{-5} + K_{b1})[HM^-] - 0{,}03333\, K_{b1} = 0$$

$$[HM^-] = 1{,}807 \cdot 10^{-5}\ M$$

et

$$[OH^-] = 1{,}3333 \cdot 10^{-5} + [HM^-] = 1{,}3333 \cdot 10^{-5} + 1{,}807 \cdot 10^{-5} = 3{,}140 \cdot 10^{-5}\ M$$

$$pOH = 4{,}50 \quad \text{et} \quad pH = 14 - pOH = 9{,}50$$

Le même raisonnement s'applique pour 50,10 mL, où les calculs donnent pH = 10,14

Au-delà du deuxième point d'équivalence

L'addition de plus de quelques millitres de NaOH au delà du deuxième point d'équivalence fournit un excès de OH^- suffisant pour s'opposer à la dissociation basique de M^{2-}. Le pH est calculé à partir de la concentration du NaOH ajouté en excès par rapport à la quantité nécessaire pour la neutralisation complète de H_2M. Ainsi, lorsqu'on a ajouté 51,00 mL de NaOH, on a 1,00 mL de NaOH 0,1000 M en excès et

$$[OH^-] = \frac{1{,}00 \times 0{,}1000}{25{,}00 + 51{,}00} = 1{,}32 \cdot 10^{-3}\ M$$

$$pOH = -\log(1{,}32 \cdot 10^{-3}) = 2{,}88$$

$$pH = 14{,}00 - pOH = 11{,}12$$

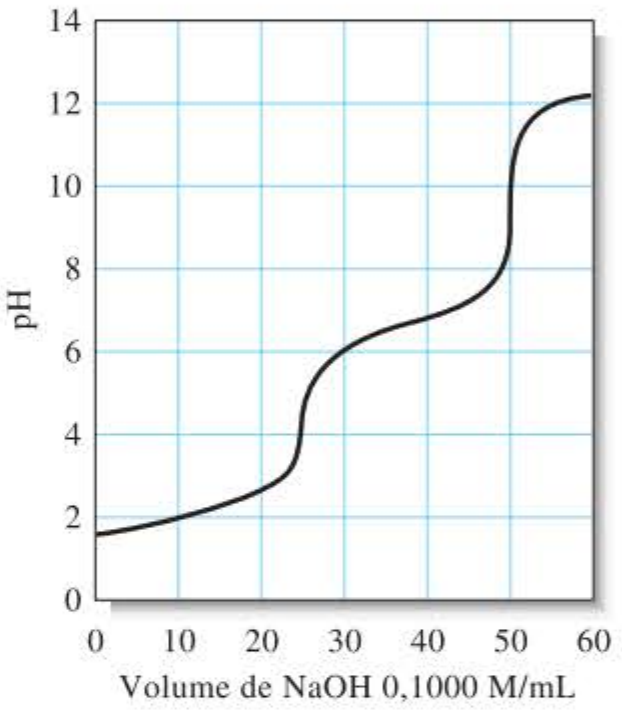


Figure 15-3 Courbe de titrage de 25,00 mL d'acide maléique H_2M 0,1000 M par NaOH 0,1000 M.

La **figure 15-3** représente la courbe de titrage de l'acide maléique 0,1000 M calculée comme dans l'exemple 15-9. On observe deux points de fin de titrage qui, en principe, peuvent tous deux être utilisés pour déterminer la concentration de l'acide. Cependant, le second point est plus satisfaisant, car ce saut de pH est plus important que le premier.

La **figure 15-4** représente les courbes de titrage de trois autres acides polyprotiques. Ces courbes montrent qu'on ne peut observer un point de fin de titrage bien défini à la première équivalence que lorsque les deux constantes d'acidité sont suffisamment différentes. Le rapport K_{a1}/K_{a2} de l'acide oxalique (courbe *B*) vaut environ 1000. Bien que cette courbe de titrage présente une inflexion correspondant à son premier point d'équivalence, la variation de pH est trop faible pour permettre la localisation précise du point de fin de titrage à l'aide d'un indicateur. Par contre, le deuxième point de fin de titrage permet de doser l'acide oxalique avec exactitude.

La courbe *A* de la figure 15-4 est la courbe de titrage théorique de l'acide phosphorique, qui est trifonctionnel. Dans ce cas, le rapport K_{a1}/K_{a2} vaut environ 10^5, de même que K_{a2}/K_{a3}. Il en résulte deux points de fin de titrage bien définis qui peuvent tous deux être utilisés dans un but analytique.

Lors du titrage d'un acide ou d'une base polyprotique, on obtient deux points de fin de titrage qui sont utilisables si le rapport des constantes de dissociation est supérieur à 10^4 et si la base ou l'acide le plus faible a une constante de dissociation supérieure à 10^{-8}.

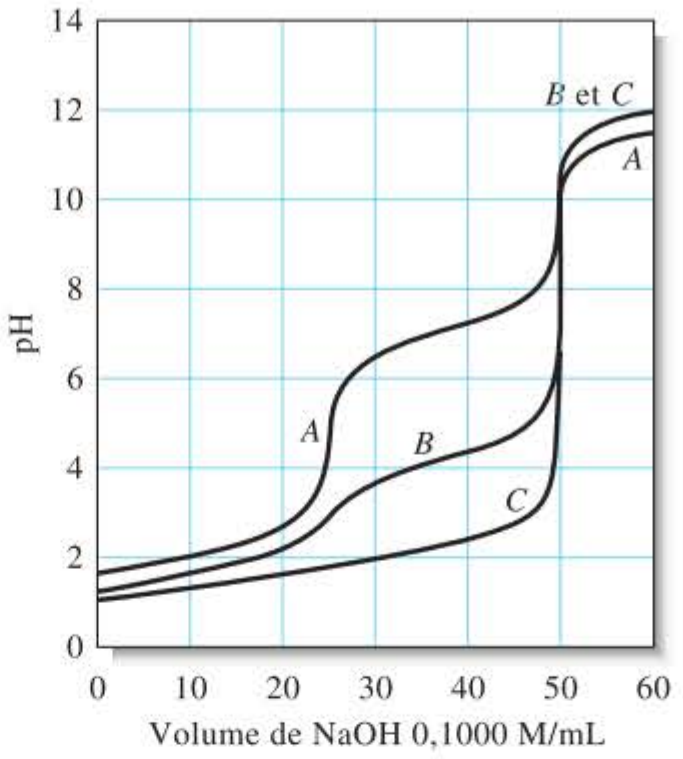


Figure 15-4 Courbes de titrage d'acides polyprotiques. Une solution de NaOH 0,1000 M est utilisée pour titrer 25,00 mL de H_3PO_4 0,1000 M (courbe *A*), d'acide oxalique 0,1000 M (courbe *B*) et de H_2SO_4 0,1000 M (courbe *C*)

Un indicateur à zone de virage acide changera de couleur après l'addition de 1 mol de base par mol d'acide ; si sa zone de virage est basique, il nécessitera 2 mol de base par mol d'acide. Le troisième proton de l'acide phosphorique est si peu dissocié ($K_{a3} = 4{,}5 \cdot 10^{-13}$) qu'aucun point de fin de titrage utilisable n'est associé à sa neutralisation. Cependant, l'effet tampon de la troisième dissociation est perceptible et est cause de ce que le pH de la courbe *A* est inférieur au pH des deux autres courbes au-delà du deuxième point d'équivalence.

DÉFI : Calculez la courbe de titrage de 50,0 mL de H_2SO_4 0,0500 M par NaOH 0,1000 M.

La courbe *C* est la courbe de titrage de l'acide sulfurique, une substance dont un proton est totalement dissocié et l'autre est assez fortement dissocié ($K_{a2} = 1{,}02 \cdot 10^{-2}$). En raison de la similitude des forces des deux acides, on n'observe qu'un seul point de fin de titrage qui correspond à la deuxième équivalence. Le calcul du pH des solutions d'acide sulfurique est illustré dans l'encadré 15-1.

En général, le titrage des acides et des bases qui ont deux groupements fonctionnels ne présente deux points de fin de titrage utilisables que si le rapport des deux constantes de dissociation est supérieur à 10^4. Si ce rapport est beaucoup plus petit que 10^4, le saut de pH au premier point d'équivalence est trop faible pour être utilisé dans un but analytique.

ENCADRÉ 15-1

La dissociation de l'acide sulfurique

L'acide sulfurique est exceptionnel car l'un de ses protons se comporte comme un acide fort, et l'autre comme un acide faible ($K_{a2} = 1{,}02 \cdot 10^{-2}$). Par exemple, voyez comment calculer la concentration en ions hydronium dans des solutions d'acide sulfurique en utilisant une solution 0,0400 M.

On suppose d'abord que la dissociation de HSO_4^- est négligeable à cause du grand excès de H_3O^+ résultant de la dissociation complète de H_2SO_4. Il s'ensuit que

$$[H_3O^+] \approx [HSO_4^-] \approx 0{,}0400 \text{ M}$$

Une estimation de $[SO_4^{2-}]$ basée sur cette approximation et sur l'expression de K_{a2} indique que

$$\frac{0{,}0400[SO_4^{2-}]}{0{,}0400} = 1{,}02 \cdot 10^{-2}$$

On voit que $[SO_4^{2-}]$ *n'est pas* négligeable par rapport à $[HSO_4^-]$ et qu'une résolution plus rigoureuse est nécessaire.

D'après la stœchiométrie, il est nécessaire que

$$[H_3O^+] = 0{,}0400 + [SO_4^{2-}]$$

Le premier terme du membre de droite est la concentration en H_3O^+ résultant de la dissociation de H_2SO_4 en HSO_4^-. Le second terme est la contribution due à la dissociation de HSO_4^-. Cette équation s'écrit aussi

$$[SO_4^{2-}] = [H_3O^+] - 0{,}0400$$

Le bilan de matière implique que

$$c_{H_2SO_4} = 0{,}0400 = [HSO_4^-] + [SO_4^{2-}]$$

En combinant les deux dernières équations, on obtient

$$[HSO_4^-] = 0{,}0800 - [H_3O^+]$$

En remplaçant $[SO_4^{2-}]$ et $[HSO_4^-]$ par ces valeurs dans l'expression de K_{a2}, on obtient

$$\frac{[H_3O^+]([H_3O^+] - 0{,}0400)}{0{,}0800 - [H_3O^+]} = 1{,}02 \cdot 10^{-2}$$

La résolution de l'équation quadratique en $[H_3O^+]$ conduit à

$$[H_3O^+] = 0{,}0471 \text{ M}$$

Résumé de la feuille de calcul Dans le chapitre 8 de *Applications of Microsoft ® Excel in Analytical Chemistry*, 2e éd., on étend le traitement des courbes de titrage acido-basiques aux acides polyfonctionnels. On utilise une approche stœchiométrique et une approche d'équation directrice pour le titrage de l'acide maléique par l'hydroxyde de sodium.

15F COURBES DE TITRAGE DES BASES POLYFONCTIONNELLES

Les principes qu'on vient de décrire pour construire les courbes de titrage des acides polyfonctionnels peuvent s'appliquer aux courbes de titrage des bases polyfonctionnelles. À titre d'exemple, considérez le titrage d'une solution de carbonate de sodium par de l'acide chlorhydrique étalon. Les constantes d'équilibre concernées sont

$$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons OH^- + HCO_3^- \qquad K_{b1} = \frac{K_e}{K_{a2}} = \frac{1{,}00 \cdot 10^{-14}}{4{,}69 \cdot 10^{-11}} = 2{,}13 \cdot 10^{-4}$$

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 + OH^- \qquad K_{b2} = \frac{K_e}{K_{a1}} = \frac{1{,}00 \cdot 10^{-14}}{4{,}2 \cdot 10^{-7}} = 2{,}4 \cdot 10^{-8}$$

DÉFI : Montrez que l'on peut utiliser K_{b2} ou K_{a1} pour calculer le pH d'un tampon qui est 0,100 M en Na_2CO_3 et 0,100 M en $NaHCO_3$.

La réaction de l'ion carbonate avec l'eau détermine le pH initial de la solution, qui peut être calculé par la méthode appliquée pour le second point d'équivalence de l'exemple 15-9. Dès qu'on ajoute un peu d'acide, il se forme un tampon carbonate-hydrogénocarbonate. Dans cette région, le pH peut être calculé *soit* à partir de la concentration en ions hydroxyde calculée à partir de K_{b1}, *soit* à partir de la concentration en ions hydronium calculée à partir de K_{a2}. Comme on s'intéresse habituellement au calcul de $[H_3O^+]$ et du pH, l'expression de K_{a2} est plus facile à utiliser.

Au premier point d'équivalence, l'hydrogénocarbonate de sodium est l'espèce principale en solution, et on utilise l'équation 15-16 pour calculer la concentration en ions hydronium (voir exemple 15-8). L'addition supplémentaire d'acide entraîne la formation d'un nouveau tampon constitué d'hydrogénocarbonate de sodium et d'acide carbonique (à partir de $CO_2(aq)$ comme le montre l'équation 15-3). Le pH de ce tampon se calcule facilement à l'aide de K_{b2} ou de K_{a1}.

Au second point d'équivalence, la solution est constituée de $CO_2(aq)$ (acide carbonique) et de chlorure de sodium. Le $CO_2(aq)$ peut être traité comme un simple acide faible qui a une constante de dissociation K_{a1}. Enfin, après l'addition d'un excès d'acide chlorhydrique, la dissociation de l'acide faible est réduite au point que la concentration en ions hydronium est pratiquement égale à la concentration molaire de l'acide fort.

La **figure 15-5** montre que l'on observe deux points de fin de titrage lors du titrage du carbonate de sodium, le second étant nettement plus net que le premier. Il est évident que, pour les mélanges de carbonate de sodium et d'hydrogénocarbonate de sodium, chaque constituant peut être dosé individuellement par des méthodes acido-basiques.

Résumé de la feuille de calcul Dans le chapitre 8 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*, 2e éd., on développe la courbe de titrage d'une base difonctionnelle par un acide fort. Dans l'exemple étudié, l'éthylènediamine est titrée par l'acide chlorhydrique. On explore une approche d'équation directrice et on utilise la feuille de calcul pour faire le graphique du pH en fonction de la fraction titrée.

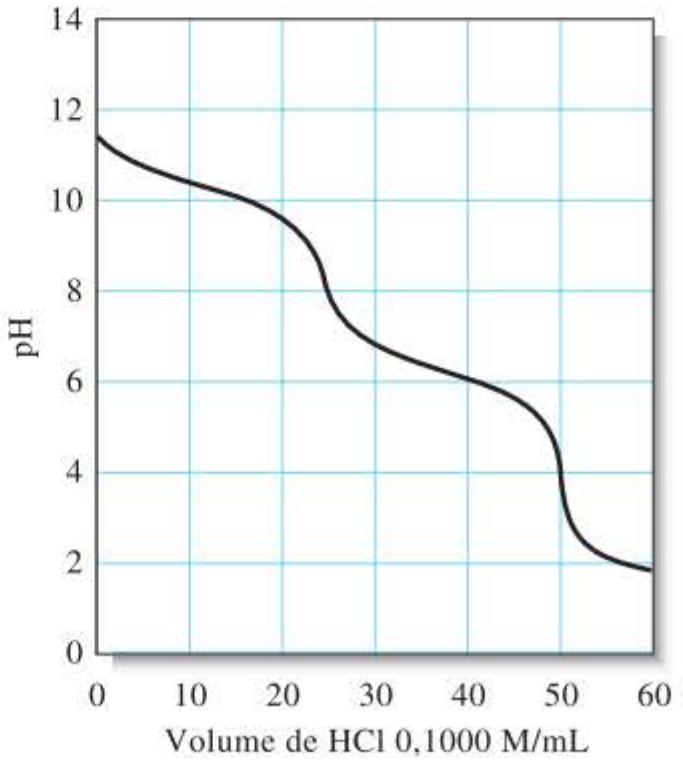


Figure 15-5 Courbe de titrage de 25,00 mL de Na_2CO_3 0,1000 M par HCl 0,1000 M.

15G COURBES DE TITRAGE DES ESPÈCES AMPHOTÈRES

Lorsqu'une substance amphotère est dissoute dans un solvant approprié, elle se comporte à la fois comme un acide faible et comme une base faible. Si son caractère acide ou basique prédomine, l'amphotère peut être titré par une base forte ou par un acide fort. Ainsi, dans une solution de dihydrogénophosphate de sodium, les équilibres principaux sont :

$$H_2PO_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HPO_4^{2-} \qquad K_{a2} = 6{,}32 \cdot 10^{-8}$$

$$H_2PO_4^- + H_2O \rightleftharpoons OH^- + H_3PO_4 \qquad K_{b3} = \frac{K_e}{K_{a1}} = \frac{1{,}00 \cdot 10^{-14}}{7{,}11 \cdot 10^{-3}} = 1{,}41 \cdot 10^{-12}$$

Notez que K_{b3} est beaucoup trop petit pour permettre le titrage de $H_2PO_4^-$ par un acide, mais que K_{a2} est assez grand pour un titrage valable du dihydrogénophosphate par une solution de base étalon.

La situation est différente dans le cas de solutions qui contiennent de l'hydrogénophosphate disodique pour lequel les équilibres analogues sont

$$HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + PO_4^{3-} \qquad K_{a3} = 4{,}5 \cdot 10^{-13}$$

$$HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons OH^- + H_2PO_4^- \qquad K_{b2} = \frac{K_e}{K_{a2}} = \frac{1{,}00 \cdot 10^{-14}}{6{,}32 \cdot 10^{-8}} = 1{,}58 \cdot 10^{-7}$$

La valeur des constantes indique que HPO_4^{2-} peut être titré par un acide étalon, mais pas par une base étalon.

ENCADRÉ 15-2

Comportement acido-basique des acides aminés

Les acides aminés sont amphotères.

Les acides aminés forment un groupe important de composés amphotères qui contiennent simultanément une fonction acide faible et une fonction base faible. Dans une solution aqueuse d'un acide aminé tel que la glycine, existent trois équilibres importants :

$$NH_2CH_2COOH \rightleftharpoons NH_3^+CH_2COO^- \qquad (15\text{-}17)$$

$$NH_3^+CH_2COO^- + H_2O \rightleftharpoons NH_2CH_2COO^- + H_3O^+ \qquad K_a = 2 \cdot 10^{-10} \qquad (15\text{-}18)$$

$$NH_3^+CH_2COO^- + H_2O \rightleftharpoons NH_3^+CH_2COOH + OH^- \qquad K_b = 2 \cdot 10^{-12} \qquad (15\text{-}19)$$

Le premier équilibre constitue une sorte de réaction acido-basique interne et est analogue à la réaction que l'on observerait entre un acide carboxylique et une amine :

$$R_1NH_2 + R_2COOH \rightleftharpoons R_1NH_3^+ + R_2COO^- \qquad (15\text{-}20)$$

En général, les amines aliphatiques ont des constantes de basicité comprises entre 10^{-4} et 10^{-5} (voir Appendice 3) et de nombreux acides carboxyliques ont des constantes d'acidité du même ordre de grandeur. Il en résulte que les équilibres des réactions 15-18 et 15-19 sont fort déplacés vers la droite, les produits de ces réactions étant les espèces qui prédominent dans la solution.

Un **zwitterion** est une espèce ionique qui porte simultanément une charge positive et une charge négative.

Le **point isoélectrique** d'un acide aminé est le pH auquel il ne se déplace pas dans un champ électrique.

Dans l'équation 15-17, la forme de l'acide aminé qui porte simultanément une charge positive et une charge négative est appelée un **zwitterion**. Comme le montrent les équations 15-18 et 15-19, le zwitterion de la glycine est un peu plus fort comme acide que comme base. Dès lors, une solution aqueuse de glycine est un peu acide.

Puisque le zwitterion d'un acide aminé porte une charge positive et une charge négative, il ne migre pas dans un champ électrique, alors que les espèces anionique et cationique sont attirées vers les électrodes de signe opposé. Il ne se produit aucune migration *nette* d'un acide aminé dans un champ électrique lorsque le pH du solvant est tel que les concentrations des formes anionique et cationique sont égales. Ce pH est appelé le **point isoélectrique**, c'est une constante physique importante pour caractériser les acides aminés. On peut facilement relier le point isoélectrique aux constantes de dissociation des espèces. Ainsi, pour la glycine

$$K_a = \frac{[H_3O^+]\,[NH_2CH_2COO^-]}{[NH_3^+CH_3COO^-]}$$

$$K_b = \frac{[OH^-]\,[NH_3^+CH_2COOH]}{[NH_3^+CH_2COO^-]}$$

Au point isoélectrique,

$$[NH_2CH_2COO^-] = [NH_3^+CH_2COOH]$$

Donc, en divisant K_a par K_b et en utilisant cette relation, on obtient au point isoélectrique

$$\frac{K_a}{K_b} = \frac{[H_3O^+]\,[NH_2CH_2COO^-]}{[OH^-]\,[NH_3^+CH_2COOH]} = \frac{[H_3O^+]}{[OH^-]}$$

En remplaçant $[OH^-]$ par $K_e/[H_3O^+]$, on arrive à

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_aK_e}{K_b}}$$

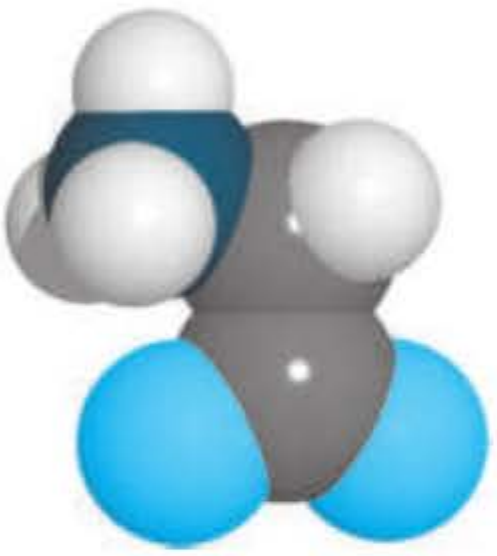
Le point isoélectrique de la glycine se situe à un pH de 6,0 :

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{2\cdot10^{-10}\times1{,}00\cdot10^{-14}}{2\cdot10^{-12}}} = 1\cdot10^{-6}\ \text{M}$$

Pour les acides aminés simples, les constantes K_a et K_b sont généralement si petites qu'il est impossible de procéder à un titrage direct. Toutefois, l'addition de formaldéhyde élimine le groupement fonctionnel amine, mais laisse intact l'acide carboxylique qui peut être titré par une base étalon. Par exemple, pour la glycine,

$$NH_3^+CH_2COO^- + CH_2O \rightarrow CH_2{=}NCH_2COOH + H_2O$$

La courbe de titrage du produit est celle d'un acide carboxylique.



Modèle moléculaire du zwitterion glycine $NH_3^+CH_2COO^-$. La glycine est l'un des acides aminés soi-disant non essentiels, dans le sens où elle est synthétisée dans le corps des mammifères et n'est donc pas essentielle dans le régime alimentaire. À cause de sa structure compacte, la glycine est utilisée comme bloc de construction polyvalent dans la synthèse des protéines et la biosynthèse de l'hémoglobine. La glycine constitue une fraction significative du collagène, la protéine fibreuse qui constitue les os, les cartilages, les tendons et d'autres tissus conjonctifs du corps humain. La glycine est également un *neurotransmetteur* inhibiteur et, par conséquent, a été proposée comme agent thérapeutique pour des maladies du système nerveux central comme la sclérose multiple et l'épilepsie. La glycine est également utilisée dans le traitement de la schizophrénie, de l'apoplexie et de l'hyperplasie prostatique bénigne.

Résumé de la feuille de calcul Le dernier exercice du chapitre 8 de *Applications of Microsoft ® Excel in Analytical Chemistry*, 2e éd., considère le titrage d'une espèce amphotère, la phénylalanine. On développe une feuille de calcul pour faire le graphique de la courbe de titrage de cet acide aminé et on calcule le pH isoélectrique.

15H COMPOSITION DES SOLUTIONS D'UN ACIDE POLYFONCTIONNEL EN FONCTION DU pH

Dans le paragraphe 14E, on a montré l'utilité du paramètre α (alpha) pour visualiser les variations de concentration qui se produisent au cours du titrage d'un acide faible monoprotique. Les valeurs de α fournissent une excellente approche des propriétés des acides et des bases polyfonctionnels. Par exemple, si c_T est la somme des concentrations molaires de toutes les espèces contenant du maléate pendant le titrage décrit dans l'exemple 15-9, la valeur de α_0 pour l'acide non dissocié est définie par

$$\alpha_0 = \frac{[H_2M]}{c_T}$$

où

$$c_T = [H_2M] + [HM] + [M^{2-}] \qquad (15\text{-}21)$$

Les valeurs de α pour HM^- et M^{2-} sont données par des équations similaires :

$$\alpha_1 = \frac{[HM^-]}{c_T}$$

$$\alpha_2 = \frac{[M^{2-}]}{c_T}$$

Comme on l'a noté dans le paragraphe 9C-2, la somme des α du système doit être égale à 1 :

$$\alpha_0 + \alpha_1 + \alpha_2 = 1$$

On peut exprimer les valeurs de α pour le système acide maléique en termes de $[H_3O^+]$, K_{a1} et K_{a2}. Pour trouver les expressions appropriées, on suit la méthode utilisée pour établir les équations 9-35 et 9-36 du paragraphe 9C-2, ce qui donne

$$\alpha_0 = \frac{[H_3O^+]^2}{[H_3O^+]^2 + K_{a1}[H_3O^+] + K_{a1}K_{a2}} \qquad (15\text{-}22)$$

❮ DÉFI : Établissez les équations 15-22, 15-23 et 15-24.

$$\alpha_1 = \frac{K_{a1}[H_3O^+]}{[H_3O^+]^2 + K_{a1}[H_3O^+] + K_{a1}K_{a2}} \qquad (15\text{-}23)$$

$$\alpha_2 = \frac{K_{a1}K_{a2}}{[H_3O^+]^2 + K_{a1}[H_3O^+] + K_{a1}K_{a2}} \qquad (15\text{-}24)$$

Notez que le dénominateur est le même dans toutes les expressions. Il est relativement surprenant que la proportion de chaque espèce est fixée à un pH donné et qu'elle est *absolument indépendante* de la concentration totale c_T. Une expression générale des valeurs de α est donnée dans l'encadré 15-3.

ENCADRÉ 15-3

Expression générale des valeurs de α

Pour l'acide faible H_nA, le dénominateur D de toutes les expressions de α prend la forme

$$D = [H_3O^+]^n + K_{a1}[H_3O^+]^{(n-1)} + K_{a1}K_{a2}[H_3O^+]^{(n-2)} + \ldots + K_{a1}K_{a2}\ldots K_{an}$$

Le numérateur de α_0 est le premier terme du dénominateur, le numérateur de α_1 est le deuxième terme, et ainsi de suite. Dès lors, $\alpha_0 = [H_3O^+]^n/D$ et $\alpha_1 = K_{a1}[H_3O^+]^{(n-1)}/D$.

Les valeurs de α pour les bases polyfonctionnelles sont calculées d'une manière analogue, avec les équations exprimées en termes de constantes de basicité et de $[OH^-]$.

Les trois courbes représentées sur la **figure 15-6** montrent les valeurs de α en fonction du pH pour chaque espèce contenant du maléate. Les courbes en trait plein de la **figure 15-7** représentent les mêmes valeurs de α mais, cette fois, en fonction du volume d'hydroxyde de sodium utilisé pour le titrage de l'acide. La courbe de titrage est également représentée en pointillés sur la figure 15-7. Ces courbes donnent une illustration exhaustive de toutes les variations de concentration qui se produisent au cours du titrage. Ainsi, la figure 15-7 révèle que, avant toute addition de base, α_0 vaut à peu près 0,7 pour H_2M, α_1 vaut environ 0,3 pour HM^- et α_2 est pratiquement nul. Dès lors, au départ, environ 70% de l'acide maléique est sous la forme H_2M et 30% sous la forme HM^-. Après l'addition de base, le pH augmente, de même que la fraction de HM^-. Au premier point d'équivalence (pH = 4,11), tout le maléate est pratiquement sous forme HM^- ($\alpha_1 \rightarrow 1$). Quand on ajoute encore plus de base, au delà du premier point d'équivalence, $[HM^-]$ diminue et $[M^{2-}]$ augmente. Au second point d'équivalence (pH = 9,38) et au delà, tout le maléate se trouve pratiquement sous la forme M^{2-}.

Une autre manière de visualiser les systèmes acido-basiques polyfonctionnels consiste à utiliser des diagrammes de concentration logarithmiques, comme l'illustre l'encadré 15-4.

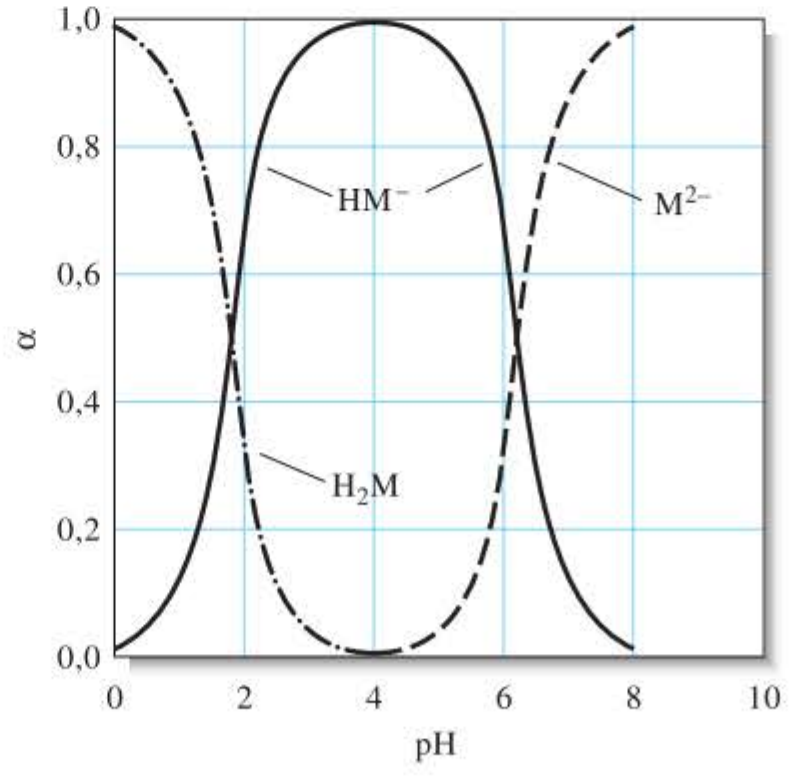


Figure 15-6 Composition de solutions de H_2M en fonction du pH.

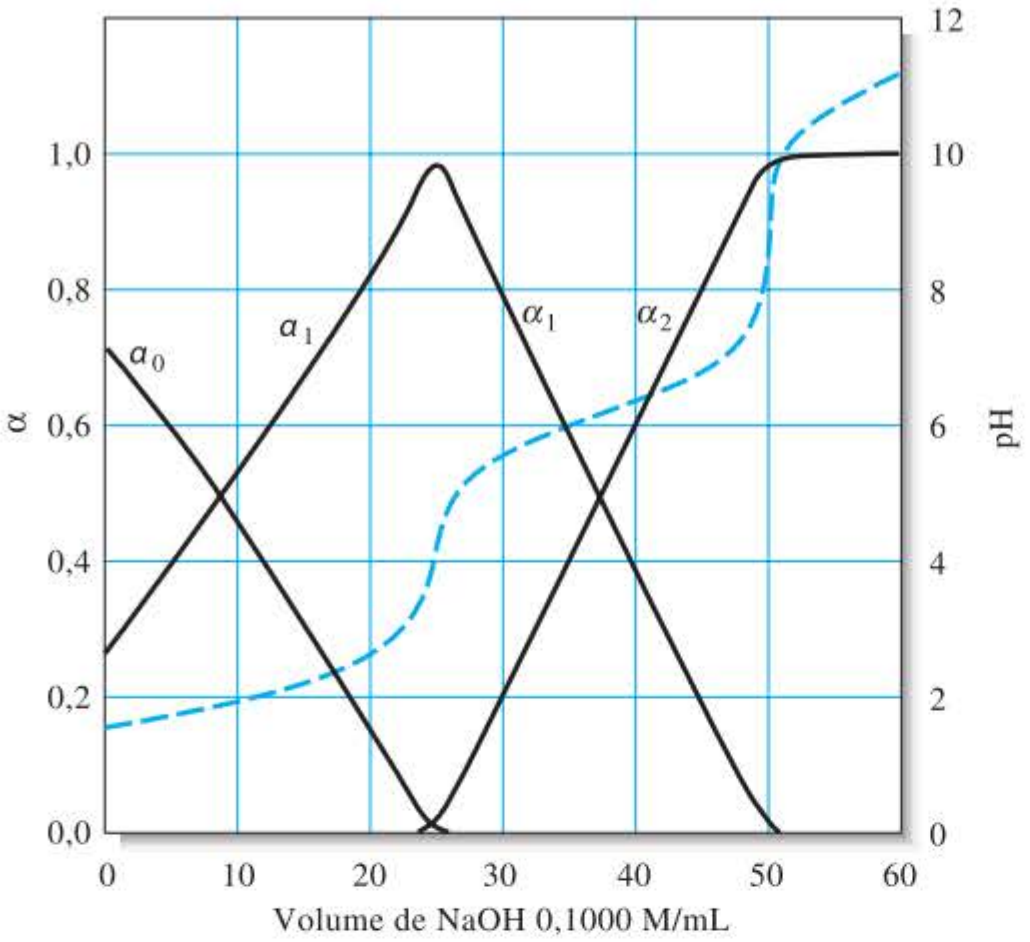


Figure 15-7 Titrage de 25,00 mL d'acide maléique 0,1000 M par NaOH 0,1000 M. Les courbes en traits pleins sont des graphiques de α en fonction du volume de titrant. La courbe en pointillés est la courbe de titrage du pH en fonction du volume.

ENCADRÉ 15-4

Diagrammes logarithmiques de concentration

Un diagramme logarithmique de concentration est un graphique du log de la concentration en fonction d'une variable importante comme le pH. On utilise ces diagrammes car ils expriment les concentrations de toutes les espèces d'une solution d'acide polyfonctionnel en fonction du pH. Ce type de diagramme permet de voir d'un coup d'œil les espèces présentes à un pH donné. On utilise une échelle logarithmique car cela permet de faire varier les concentrations de plusieurs puissances de 10.

Le diagramme logarithmique de concentration ne s'applique qu'à un acide spécifique et pour une concentration initiale d'acide donnée. On peut calculer les valeurs permettant de construire les diagrammes logarithmiques de concentration à partir des diagrammes de distributions discutés précédemment. Les détails de l'élaboration des diagrammes logarithmiques de concentration sont donnés dans le chapitre 8 de *Applications of Microsoft ® Excel in Analytical Chemistry*, 2e éd.

On peut calculer les diagrammes logarithmiques de concentration à partir de la concentration en acide et des constantes de dissociation. On prend comme exemple le système de l'acide maléique discuté précédemment. Le diagramme représenté sur la **figure 15E-1** est un diagramme logarithmique de concentration pour une concentration d'acide maléique de 0,10 M (c_T = 0,10 M d'acide maléique). Le diagramme montre les concentrations de toutes les formes d'acide maléique, H_2M, HM^- et M^{2-}, en fonction du pH. On y inclut généralement aussi les concentrations en H_3O^+ et en OH^-. Le diagramme est basé sur la condition du bilan de matière et sur les constantes d'acidité. Les changements de pente dans le diagramme se produisent près de ce qu'on appelle les **points du système**. Ces derniers sont définis par la concentration totale en acide, 0,10 M dans ce cas, et les valeurs de pK_a. Pour l'acide maléique, le premier point du système se situe à $\log c_T = -1$ et $pH = pK_{a1} = -\log(1{,}30 \cdot 10^{-2}) = 1{,}89$ alors que le second point du système est à $pH = K_{a2} = -\log(5{,}90 \cdot 10^{-7}) = 6{,}23$ et $\log c_T = -1$. Notez que lorsque $pH = pK_{a1}$, les concentrations de H_2M et HM^- sont égales, comme le montre le croisement des courbes décrivant ces concentrations. Notez aussi qu'à ce premier point du système, $[M^{2-}] \ll [HM^-]$ et $[M^{2-}] \ll [H_2M]$. Près de ce premier point du système, on peut donc négliger l'ion maléate non protoné et exprimer le bilan de matière par $c_T \approx [H_2M] + [HM^-]$.

À gauche de ce premier point du système, $[H_2M] \gg [HM^-]$ et donc $c_T \approx [H_2M]$. Ceci se traduit sur le diagramme par une pente nulle pour la courbe de H_2M de pH 0 à environ 1. Dans la même région, la concentration en HM^- augmente régulièrement avec le pH puisque H_2M perd des protons lorsque le pH augmente. À partir de l'expression de K_{a1}, on peut écrire

$$[HM^-] = \frac{[H_2M]K_{a1}}{[H_3O^+]} \approx \frac{c_T K_{a1}}{[H_3O^+]}$$

En prenant le logarithme des deux membres de cette équation, on obtient

$$\begin{aligned}\log [HM^-] &= \log c_T + \log K_{a1} - \log [H_3O^+] \\ &= \log c_T + \log K_{a1} + pH\end{aligned}$$

Par conséquent, à gauche du premier point du système (région A), le graphique de $\log [HM^-]$ en fonction du pH est une droite de pente + 1.

En utilisant un raisonnement similaire, on conclut qu'à droite du premier point du système, $c_T \approx [HM^-]$ et

$$[H_2M] \approx \frac{c_T[H_3O^+]}{K_{a1}}$$

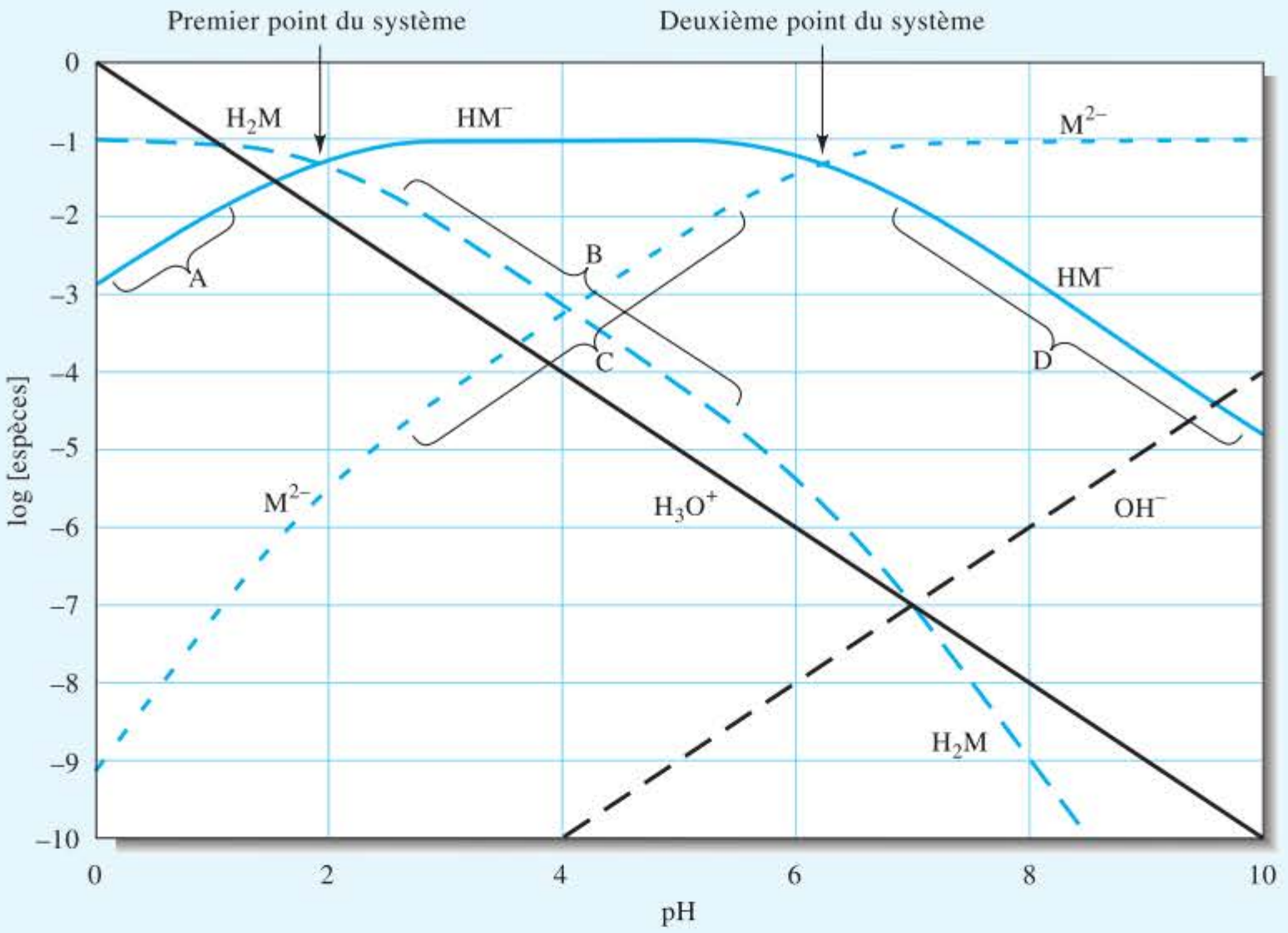


Figure 15E-1 Diagramme logarithmique de concentration pour l'acide maléique à 0,10 M.

En prenant le logarithme des deux membres de cette équation, on voit qu'un graphique de log $[H_2M]$ en fonction du pH (région B) est une droite de pente – 1. Cette relation se vérifie jusqu'au voisinage du second point du système qui survient à $pH = pK_{a2} = -\log(5{,}90 \cdot 10^{-7}) = 6{,}23$ et $\log c_T = -1$.

Au second point du système, les concentrations de HM^- et de M^{2-} sont égales. Notez qu'à gauche du second point du système, $[HM^-] \approx c_T$ et $\log[M^{2-}]$ augmente en fonction du pH avec une pente de + 1 (région C). À droite du second point du système, $[M^{2-}] \approx c_T$ et $\log [HM^-]$ décroît lorsque le pH croît, avec une pente de – 1 (région D). Les droites de H_3O^+ et de OH^- sont faciles à tracer, puisque

$$\log [H_3O^+] = -pH \quad \text{et} \quad \log [OH^-] = pH - 14$$

On peut aisément tracer un diagramme logarithmique de concentration en utilisant les relations ci-dessus. Une méthode plus simple consiste à modifier le diagramme de distribution pour qu'il donne le diagramme logarithmique de concentration. Cette méthode est illustrée dans *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*, 2e éd., chapitre 8. Notez que le graphique correspond spécifiquement à une concentration analytique de 0,10 M et à l'acide maléique, puisqu'on a utilisé ses constantes d'acidité.

Estimation des concentrations à une valeur donnée de pH

Le diagramme des log de concentration peut être très utile pour effectuer des calculs plus exacts et pour déterminer quelles espèces sont importantes à un pH donné. Par exemple, si l'on souhaite calculer les concentrations à pH 5,7, on peut utiliser le diagramme de la figure 15E-1 pour déterminer quelles espèces doivent être prises en compte dans le calcul. À pH 5,7, les concentrations des espèces à base de maléate sont $[H_2M] \approx 10^{-5}$ M, $[HM^-] \approx 0{,}07$ M et $[M^{2-}] \approx 0{,}02$ M. Donc, les seules espèces importantes à ce pH sont HM^- et M^{2-}. Comme $[OH^-]$ est inférieur de quatre puissances de 10 à $[H_3O^+]$, on peut effectuer un calcul plus exact que l'estimation précédente en ne considérant que trois espèces. De cette manière, on trouve les concentrations suivantes : $[H_2M] \approx 1{,}18 \cdot 10^{-5}$ M, $[HM^-] \approx 0{,}077$ M et $[M^{2-}] \approx 0{,}023$ M.

Estimation des valeurs de pH

Si l'on ne connaît pas le pH, on peut aussi utiliser le diagramme logarithmique de concentration pour en donner une valeur approximative. Par exemple, on veut calculer le pH d'une solution 0,10 M d'acide maléique. Comme le diagramme de log de concentration exprime le bilan de matière et les constantes d'équilibre, il ne manque qu'une équation, comme le bilan des charges, pour résoudre exactement le problème. L'équation du bilan des charges pour ce système est

$$[H_3O^+] = [HM^-] + 2[M^{2-}] + [OH^-]$$

On trouve le pH en superposant graphiquement l'équation du bilan des charges et le diagramme de log de concentration, comme on le décrit ci-après. En commençant à un pH de 0, on se déplace de gauche à droite sur la courbe de H_3O^+ jusqu'à l'intersection avec une courbe représentant une des espèces du membre de droite de l'équation du bilan des charges.

On voit que la courbe de H_3O^+ croise d'abord celle de HM^- à un pH d'environ 1,5. À ce point, $[H_3O^+] = [HM^-]$. On voit aussi que les concentrations des autres espèces chargées négativement M^{2-} et OH^- sont négligeables par rapport à celle de HM^-. Par conséquent, le pH d'une solution 0,10 M d'acide maléique vaut approximativement 1,5. Un calcul plus exact à l'aide de l'équation quadratique donne pH = 1,52.

On peut poser une autre question : "Quel est le pH d'une solution 0,10 M de NaHM ?" Dans ce cas, l'équation du bilan des charges est

$$[H_3O^+] + [Na^+] = [HM^-] + 2[M^{2-}] + [OH^-]$$

La concentration en Na^+ est égale à la concentration totale des espèces contenant du maléate :

$$[Na^+] = c_T = [H_2M] + [HM^-] + [M^{2-}]$$

En combinant cette dernière équation avec l'équation du bilan des charges, on obtient

$$[H_3O^+] + [H_2M] = [M^{2-}] + [OH^-]$$

On superpose ensuite cette équation au diagramme de log de concentration. En commençant à gauche à pH 0, et en suivant la courbe de H_3O^+ ou de celle de H_2M, on voit qu'à des valeurs de pH supérieures à environ 2, la concentration de H_2M dépasse celle de H_3O^+ d'à peu près un facteur 10. Ensuite, on suit la courbe de H_2M jusqu'à l'intersection avec la courbe de M^{2-} ou celle de OH^-. On voit qu'elle coupe d'abord la courbe de M^{2-} à pH ≈ 4,1. Donc, $[H_2M] \approx [M^{2-}]$, et les concentrations de H_3O^+ et OH^- sont relativement faibles par rapport à celles de H_2M et M^{2-}. On en conclut donc que le pH d'une solution 0,10 M de NaHM vaut approximativement 4,1. Un calcul plus exact à l'aide de l'équation quadratique conduit à une valeur de pH de 4,08.

Enfin, on trouve le pH d'une solution 0,10 M de Na_2M. L'équation du bilan des charges est la même que précédemment :

$$[H_3O^+] + [Na^+] = [HM^-] + 2[M^{2-}] + [OH^-]$$

Cette fois, cependant, la concentration en Na^+ est donnée par

$$[Na^+] = 2c_T = 2[H_2M] + 2[HM^-] + 2[M^{2-}]$$

En combinant cette équation avec l'équation du bilan des charges, on obtient

$$[H_3O^+] + 2[H_2M] + [HM^-] = [OH^-]$$

Dans ce cas, il est plus facile de trouver la concentration en OH^-. Cette fois, on suit la courbe des OH^- de droite à gauche jusqu'à l'intersection avec la courbe de HM^- à un pH d'environ 9,7. Comme $[H_3O^+]$ et $[H_2M]$ sont négligeables à cette intersection, $[HM^-] \approx [OH^-]$, et on conclut que 9,7 est le pH approximatif d'une solution 0,10 M de Na_2M. Un calcul plus exact à l'aide de l'équation quadratique donne un pH de 9,61.

Résumé de la feuille de calcul Dans le premier exercice du chapitre 8 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*, 2e éd., on étudie le calcul des diagrammes de distribution pour des acides et des bases polyfonctionnels. On porte les valeurs de alpha en fonction du pH. On utilise les graphiques pour trouver les concentrations à un pH donné et pour déterminer quelles espèces on peut négliger lors de calculs plus poussés. On construit un diagramme logarithmique de concentration et on utilise ce diagramme pour estimer des concentrations à un pH donné et pour déterminer le pH pour différentes conditions de départ dans le cas d'un système acide faible.

QUESTIONS ET PROBLÈMES

***15-1.** Dans une ancienne nomenclature, on appelle NaHA un "sel acide" parce qu'il contient un proton qu'il peut transférer à une base. Expliquez brièvement pourquoi le calcul du pH d'une solution de NaHA diffère de celui d'un acide faible de type HA.

15-2. Expliquez l'origine et la signification de chacun des termes à droite de l'équation 15-12. Cette équation a-t-elle une signification intuitive ? Pourquoi ou pourquoi pas ?

15-3. Expliquez brièvement pourquoi l'équation 15-15 ne peut s'utiliser que pour calculer la concentration en ions hydronium de solutions dans lesquelles NaHA est le seul soluté qui détermine le pH.

***15-4.** Pourquoi est-il impossible de titrer les trois protons de l'acide phosphorique en solution aqueuse ?

15-5. Indiquez si une solution aqueuse des composés suivants est acide, neutre ou basique. Expliquez votre réponse.

*(a) NH_4OAc
(b) $NaNO_2$
*(c) $NaNO_3$
(d) $NaHC_2O_4$
*(e) $Na_2C_2O_4$
(f) Na_2HPO_4
*(g) NaH_2PO_4
(h) Na_3PO_4

*15-6. Proposez un indicateur qui pourrait être utilisé pour donner un point de fin de titrage pour le premier proton de H_3AsO_4.

15-7. Proposez un indicateur qui pourrait être utilisé pour donner un point de fin de titrage pour les deux premiers protons de H_3AsO_4.

*15-8. Proposez une méthode pour doser H_3PO_4 et NaH_2PO_4 en solution aqueuse.

15-9. Proposez un indicateur adéquat pour un titrage basé sur les réactions suivantes. Si vous avez besoin d'une concentration au point d'équivalence, utilisez 0,05 M.

*(a) $H_2CO_3 + NaOH \rightarrow NaHCO_3 + H_2O$

(b) $H_2P + 2NaOH \rightarrow Na_2P + 2H_2O$
(H_2P = acide *o*-phtalique)

*(c) $H_2T + 2NaOH \rightarrow Na_2T + 2H_2O$
(H_2T = acide tartrique)

(d) $NH_2C_2H_4NH_2 + HCl \rightarrow NH_2C_2H_4NH_3Cl$

*(e) $NH_2C_2H_4NH_2 + 2HCl \rightarrow ClNH_3C_2H_4NH_3Cl$

(f) $H_2SO_3 + NaOH \rightarrow NaHSO_3 + H_2O$

*(g) $H_2SO_3 + 2NaOH \rightarrow Na_2SO_3 + 2H_2O$

15-10. Calculez le pH d'une solution qui est 0,0400 M en

*(a) H_3PO_4
(b) $H_2C_2O_4$
*(c) H_3PO_3
(d) H_2SO_3
*(e) H_2S
(f) $H_2NC_2H_4NH_2$

15-11. Calculez le pH d'une solution qui est 0,0400 M en

*(a) NaH_2PO_4
(b) $NaHC_2O_4$
*(c) NaH_2PO_3
(d) $NaHSO_3$
*(e) NaHS
(f) $H_2NC_2H_4NH_3^+Cl^-$

15-12. Calculez le pH d'une solution qui est 0,0400 M en

*(a) Na_3PO_4
(b) $Na_2C_2O_4$
*(c) Na_2HPO_3
(d) Na_2SO_3
*(e) Na_2S
(f) $C_2H_4(NH_3^+Cl^-)_2$

15-13. Calculez le pH d'une solution aqueuse aux concentrations analytiques suivantes :

(a) 0,0500 M en H_3PO_4 et 0,0200 M en NaH_2PO_4
(b) 0,0300 M en NaH_2AsO_4 et 0,0500 M en Na_2HAsO_4
(c) 0,0600 M en Na_2CO_3 et 0,0300 M en $NaHCO_3$
(d) 0,0400 M en H_3PO_4 et 0,0200 M en NaH_2PO_4
(e) 0,0500 M en $NaHSO_4$ et 0,0400 M en Na_2SO_4

*15-14. Calculez le pH d'une solution qui contient les concentrations analytiques suivantes :

(a) 0,225 M en H_3PO_4 et 0,414 M en NaH_2PO_4
(b) 0,0670 M en Na_2SO_3 et 0,0315 M en $NaHSO_3$
(c) 0,640 M en $HOC_2H_4NH_2$ et 0,750 M en $HOC_2H_4NH_3Cl$
(d) 0,0240 M en $H_2C_2O_4$ (acide oxalique) et 0,0360 M en $NaHC_2O_4$
(e) 0,0100 M en $Na_2C_2O_4$ et 0,0400 M en $NaHC_2O_4$

15-15. Calculez le pH d'une solution qui est

(a) 0,0100 M en HCl et 0,0200 M en acide picrique
(b) 0,0100 M en HCl et 0,0200 M en acide benzoïque
(c) 0,0100 M en NaOH et 0,100 M en Na_2CO_3
(d) 0,0100 M en NaOH et 0,100 M en NH_3

*15-16. Calculez le pH d'une solution qui est

(a) 0,0100 M en $HClO_4$ et 0,0300 M en acide monochloracétique
(b) 0,0100 M en HCl et 0,0150 M en H_2SO_4
(c) 0,0100 M en NaOH et 0,0300 M en Na_2S
(d) 0,0100 M en NaOH et 0,0300 M en acétate de sodium

15-17. Identifiez le principal couple acide-base conjugués et calculez le rapport de leurs concentrations dans une solution qui est tamponnée à pH 6 et qui contient

(a) du H_2SO_3
(b) de l'acide citrique
(c) de l'acide malonique
(d) de l'acide tartrique

*15-18. Identifiez le principal couple acide-base conjugués et calculez le rapport de leurs concentrations dans une solution qui est tamponnée à pH 9 et qui contient

(a) du H_2S
(b) du dichlorhydrate d'éthylènediamine
(c) du H_3AsO_4
(d) du H_2CO_3

15-19. Quelle masse de $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$ faut-il ajouter à 500 mL de H_3PO_4 0,160 M pour obtenir un tampon de pH 7,30 ?

*15-20. Quelle masse de phtalate dipotassique faut-il ajouter à 750 mL d'acide phtalique 0,0500 M pour obtenir un tampon de pH 5,75 ?

15-21. Calculez le pH du tampon formé en mélangeant 40,0 mL de NaH_2PO_4 0,200 M avec

(a) 60,0 mL de HCl 0,100 M
(b) 60,0 mL de NaOH 0,100 M

*15-22. Calculez le pH du tampon formé en ajoutant 100,0 mL d'hydrogénophtalate de potassium 0,150 M à

(a) 100,0 mL de NaOH 0,0800 M
(b) 100,0 mL de HCl 0,0800 M

15-23. Comment prépareriez-vous 1,00 L d'un tampon de pH 9,45 à partir de Na_2CO_3 0,300 M et de HCl 0,200 M ?

*15-24. Comment prépareriez-vous 1,00 L d'un tampon de pH 7,00 à partir de H_3PO_4 0,200 M et de NaOH 0,160 M ?

15-25. Comment prépareriez-vous 1,00 L d'un tampon de pH 6,00 à partir de Na_3AsO_4 0,500 M et de HCl 0,400 M ?

15-26. Identifiez la lettre correspondant à la courbe de titrage d'une solution contenant

(a) du maléate de sodium Na_2M titré par un acide étalon.
(b) de l'acide pyruvique HP titré par une base étalon.
(c) du carbonate de sodium Na_2CO_3 titré par un acide étalon.

15-27. Décrivez la composition d'une solution dont la courbe de titrage ressemble à (voir problème 15-26).
(a) la courbe *B*
(b) la courbe *A*
(c) la courbe *E*

***15-28.** Expliquez brièvement pourquoi la courbe *B ne peut pas* décrire le titrage d'un mélange constitué de H_3PO_4 et NaH_2PO_4.

15-29. Établissez la courbe de titrage de 50,00 mL d'une solution 0,1000 M en composé A par une solution 0,2000 M du composé B du tableau suivant. Pour chaque titrage, calculez le pH après l'addition de 0,00, 12,50, 20,00, 24,00, 25,00, 26,00, 37,50, 45,00, 49,00, 50,00, 51,00 et 60,00 mL de composé B.

A	B
(a) H_2SO_3	NaOH
(b) éthylènediamine	HCl
(c) H_2SO_4	NaOH

15-30. Établissez la courbe de titrage de 50,00 mL d'une solution où la concentration analytique de NaOH est 0,1000 M et celle de l'hydrazine 0,0800 M. Calculez le pH après l'addition de 0,00, 10,00, 20,00, 24,00, 25,00, 26,00, 35,00, 44,00, 45,00, 46,00 et 50,00 mL de $HClO_4$ 0,2000 M.

15-31. Établissez la courbe de titrage de titrage de 50,00 mL d'une solution où la concentration analytique de $HClO_4$ est 0,1000 M et celle de l'acide formique 0,0800 M. Calculez le pH après l'addition de 0,00, 10,00, 20,00, 24,00, 25,00, 26,00, 35,00, 44,00, 45,00, 46,00 et 50,00 mL de KOH 0,2000 M.

***15-32.** Exprimez les constantes d'équilibre pour les équilibres suivants et déterminez les valeurs numériques des constantes :
*(a) $H_2AsO_4^- + H_2AsO_4^- \rightleftharpoons H_3AsO_4 + HAsO_4^{2-}$
(b) $HAsO_4^{2-} + HAsO_4^{2-} \rightleftharpoons AsO_4^{3-} + H_2AsO_4^-$

15-33. Calculez la valeur numérique de la constante d'équilibre de la réaction :

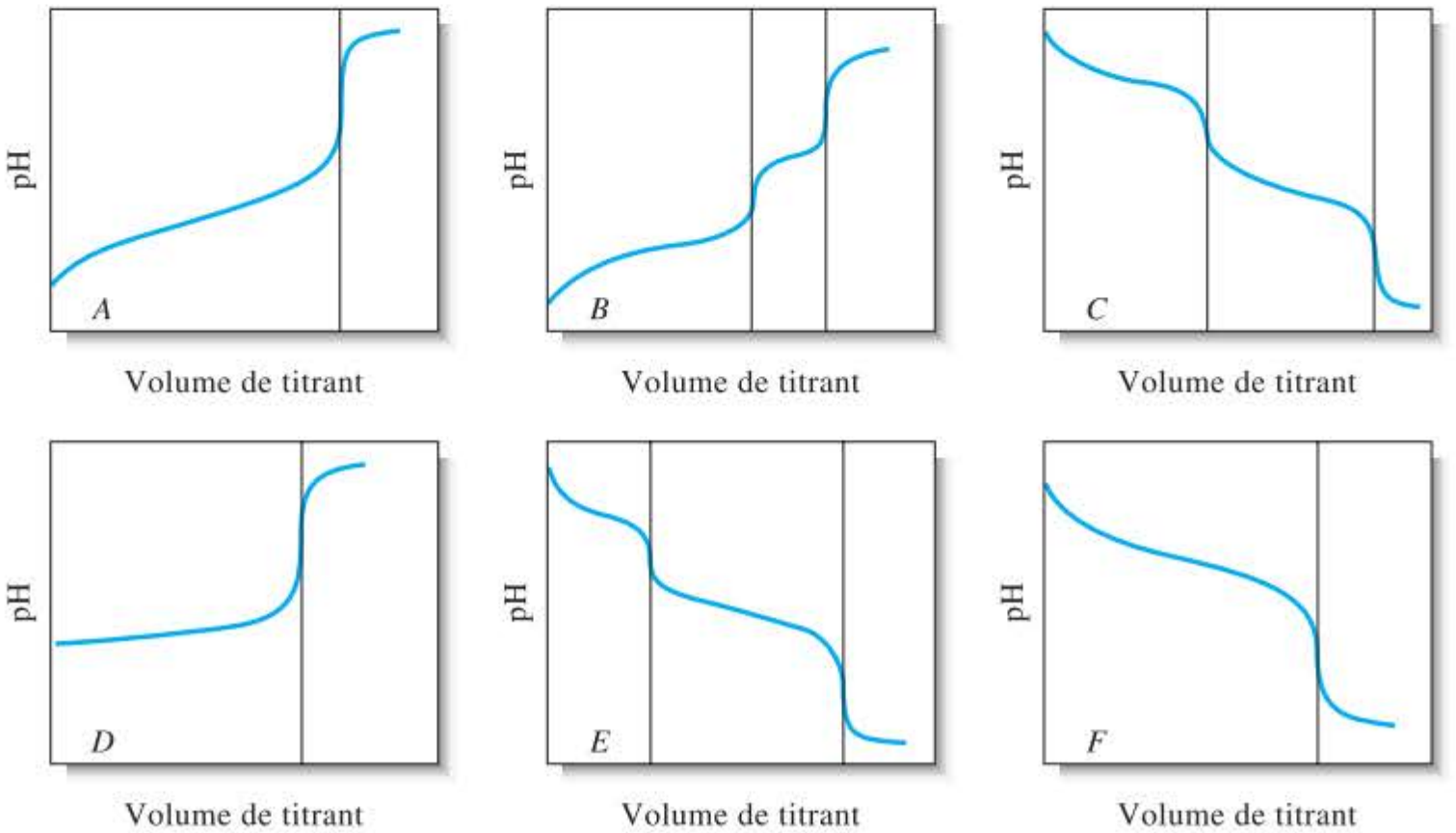
$$NH_4^+ + OAc^- \rightleftharpoons NH_3 + HOAc$$

15-34. Pour des valeurs de pH de 2,00, 6,00 et 10,00, calculez la valeur de α pour chaque espèce dans une solution de
*(a) acide phtalique
(b) acide phosphorique
*(c) acide citrique
(d) acide arsénique
*(e) acide phosphoreux
(f) acide oxalique

15-35. Établissez les équations qui définissent α_0, α_1, α_2 et α_3 pour l'acide H_3AsO_4.

15-36. Calculez les valeurs de α pour les acides diprotiques suivants pour des pH de 0,0 à 10,0 de 0,5 en 0,5 unité de pH. Tracez le diagramme de distribution de chacun des acides et repérez la courbe de chaque espèce.
(a) acide phtalique
(b) acide succinique
(c) acide tartrique

15-37. Calculez les valeurs de α pour les acides triprotiques suivants pour des pH de 0,0 à 14,0 de 0,5 en 0,5 unité de pH. Tracez le diagramme de distribution de chacun des acides et repérez la courbe de chaque espèce.
(a) acide citrique
(b) acide arsénique



Courbes de titrage du problème 15-26.

15-38. Problème-défi.

(a) Construisez un diagramme logarithmique de concentration pour des solutions 0,1000 M de chacun des acides du problème 15-36 ci-dessus.

(b) Pour l'acide phtalique, cherchez les concentrations de toutes les espèces à pH 4,8.

(c) Pour l'acide tartrique, cherchez les concentrations de toutes les espèces à pH 4,3.

(d) À partir du diagramme logarithmique de concentration, cherchez le pH d'une solution 0,1000 M en acide phtalique, H_2P. Cherchez le pH d'une solution 0,1000 M en HP^-.

(e) Discutez comment vous pourriez modifier le diagramme logarithmique de concentration de l'acide phtalique pour qu'il montre le pH en termes d'activité de l'ion hydrogène a_{H+}, au lieu de la concentration en ion hydrogène ($pH = -\log a_{H+}$ au lieu de $pH = -\log c_{H+}$). Soyez spécifique dans votre discussion et montrez quelles pourraient être les difficultés.

CHAPITRE 16

Applications des titrages acido-basiques

Les acides et les bases sont très importants dans l'environnement, dans nos corps et dans beaucoup d'autres systèmes. Dans l'environnement, les pluies acides acidifient les eaux des lacs et des rivières. Dans l'est des États-Unis, le nombre de lacs acides a augmenté spectaculairement entre 1930 et 1970, et cette augmentation a été attribuée aux pluies acides. Par contre, de nombreux lacs du Midwest n'ont pas de problème d'acidification alors que l'on suppose que les industries de cette région sont une cause principale des acides trouvés dans les pluies acides. Dans le Midwest, les roches de surface sont surtout constituées de calcaire (carbonate de calcium) qui réagit avec CO_2 et H_2O pour former du bicarbonate (hydrogénocarbonate) qui lui-même neutralise les acides pour maintenir un pH relativement constant. Cet effet est caractérisé par la **capacité de neutraliser les acides** du lac, qui est généralement assez importante dans les zones calcaires. Au contraire, dans l'est, beaucoup de lacs et de cours d'eau sont au contact de granit, une roche nettement moins réactive. Ces masses d'eau ont de faibles capacités de neutralisation et sont donc plus sensibles à l'acidification. Pour combattre ce problème, on importe souvent du calcaire dans les états de l'est pour traiter les lacs et les cours d'eau. La photo montre des ouvriers déversant du calcaire en poudre dans la Cedar Creek, comté de Shenandoah, Virginie, pour neutraliser les eaux acides qui avaient tué les nombreuses truites arc-en-ciel qui la peuplaient. On peut déterminer la capacité de neutraliser les acides par titrage par une solution acide étalon.

© Wally McNamee/CORBIS

Les titrages acido-basiques sont largement utilisés pour déterminer la concentration d'analytes acides ou basiques, ou d'analytes qui peuvent être transformés en acides ou en bases par un traitement approprié.[1] L'eau est le solvant usuel pour les titrages acido-basiques car elle est commode, peu coûteuse et non toxique. Un avantage supplémentaire est son faible coefficient de dilatation thermique. Cependant, certains analytes ne peuvent pas être titrés en milieu aqueux à cause de leur solubilité trop faible ou parce que leur force en tant qu'acide ou base n'est pas assez grande pour donner des points de fin de titrage satisfaisants. Ces substances peuvent souvent être titrées dans d'autres solvants que l'eau.[2] Nous limiterons notre étude aux systèmes aqueux.

---

[1] Pour une revue des applications des titrages acido-basiques, voir J. A. Dean, *Analytical Chemistry Hanbook*, Section 3.2, p. 3.28. New York : McGraw-Hill, 1995 ; D. Rosenthal et P. Zuman, dans *Treatise on Analytical Chemistry*, 2e éd., I. M. Kolthoff et P. J. Elving, eds., Partie I, Vol. 2, Chapitre 18. New York : Wiley, 1979.

[2] Pour une revue de la titrimétrie acido-basique en milieu non aqueux, voir J. A. Dean, *Analytical Chemistry Hanbook*, Section 3.3, p. 3.48. New York : McGraw-Hill,1995 ; I. M. Kolthoff et P. J. Elving, eds., *Treatise on Analytical Chemistry*, 2e éd., Partie I, Vol. 2, Chapitres 19A–19E. New York : Wiley, 1979.

16A RÉACTIFS DES TITRAGES ACIDO-BASIQUES

Dans le chapitre 14, on a noté que les acides forts et les bases fortes donnent les sauts de pH les plus importants au point d'équivalence. Par conséquent, les solutions étalons pour les titrages acido-basiques sont toujours préparées à partir de ces réactifs.

16A-1 Préparation des solutions étalons acides

Les solutions d'acide chlorhydrique sont largement utilisées pour titrer les bases. Les solutions diluées de HCl sont indéfiniment stables et ne provoquent aucune réaction de précipitation gênante avec la plupart des cations. Des solutions de HCl 0,1 M peuvent être maintenues à l'ébullition pendant une heure sans perte d'acide, à condition que l'eau perdue par évaporation soit régulièrement remplacée ; on peut faire bouillir des solutions 0,5 M pendant au moins 10 minutes sans perte significative.

Les solutions de HCl, $HClO_4$ et H_2SO_4 sont indéfiniment stables. Il n'est pas nécessaire de les réétalonner, sauf en cas d'évaporation.

Les solutions d'acides perchlorique et sulfurique sont aussi stables et sont utilisées pour les titrages où l'ion chlorure interfère en formant des précipités. On utilise rarement des solutions étalons d'acide nitrique à cause de leurs propriétés oxydantes.

Pour obtenir la plupart des solutions étalons acides, on prépare d'abord une solution de concentration approximative en diluant le réactif concentré et en étalonnant ensuite la solution diluée à l'aide d'un étalon primaire basique. On détermine parfois la composition de l'acide concentré à partir d'une mesure rigoureuse de sa masse volumique : il suffit alors de diluer une masse connue de cet acide dans un volume exact. La plupart des manuels de chimie et de technique chimique contiennent des tables liant la masse volumique et la composition des solutions. Dans le cas de l'acide chlorhydrique, on peut aussi en préparer une solution stock de concentration connue en distillant la solution obtenue par dilution d'une quantité donnée de l'acide concentré dans un volume égal d'eau. Dans des conditions bien définies, le dernier quart du distillat est un **azéotrope** qui a une composition constante connue, sa teneur en acide ne dépendant que de la pression atmosphérique. Pour des pressions P comprises entre 670 et 780 torr, la masse de distillat qui contient exactement une mole de H_3O^+ vaut[3]

$$\frac{\text{masse d'azéotrope HCl en g}}{\text{mol } H_3O^+} = 164,673 + 0,02039P \qquad (16\text{-}1)$$

Les solutions étalons se préparent en diluant des masses connues de cet acide dans des volumes connus avec exactitude.

16A-2 Étalonnage des acides

Le carbonate de sodium est le réactif le plus utilisé pour étalonner les acides. On emploie également plusieurs autres réactifs.

Le carbonate de sodium

Le carbonate de sodium existe à l'état naturel sous forme de gisements importants de natron (*washing soda*) $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ et de trona (*trona*) $Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2H_2O$. Ces minéraux sont utilisés dans l'industrie verrière, ainsi que dans beaucoup d'autres. Le carbonate de sodium de qualité étalon primaire est fabriqué par purification poussée de ces minéraux.

Le carbonate de sodium de qualité étalon primaire est disponible sur le marché ou peut être préparé en chauffant de l'hydrogénocarbonate de sodium purifié pendant 1 heure entre 270 et 300°C :

$$2NaHCO_3(s) \rightarrow Na_2CO_3(s) + 2H_2O(g) + CO_2(g)$$

On prend ensuite une masse déterminée avec précision de matériau étalon primaire pour étalonner l'acide.

[3] Voir *Official Methods of Analysis of the AOAC*, 18e éd., en ligne (cotisation requise), Appendice A.1.06, *Official Method* 936.15. Washington, D.C. : Association of Official Analytical Chemists, 2005.

Comme le montre la **figure 16-1**, il y a deux points de fin de titrage pour le carbonate de sodium. Le premier, à un pH d'environ 8,3, correspond à la transformation du carbonate en hydrogénocarbonate ; le second, à un pH d'environ 3,8, implique la formation d'acide carbonique et de dioxyde de carbone. C'est toujours ce second point qui est utilisé pour l'étalonnage parce que le saut de pH y est le plus grand. On peut obtenir un point de fin de titrage encore plus net en portant brièvement la solution à l'ébullition afin d'éliminer les produits de la réaction, l'acide carbonique et le dioxyde de carbone. L'échantillon est titré jusqu'à la première apparition de la couleur acide de l'indicateur (comme le vert de bromocrésol ou le méthylorange). À ce moment, la solution contient une grande quantité de dioxyde de carbone dissous et de petites quantités d'acide carbonique et d'hydrogénocarbonate qui n'a pas encore réagi. L'ébullition détruit efficacement ce tampon en éliminant l'acide carbonique :

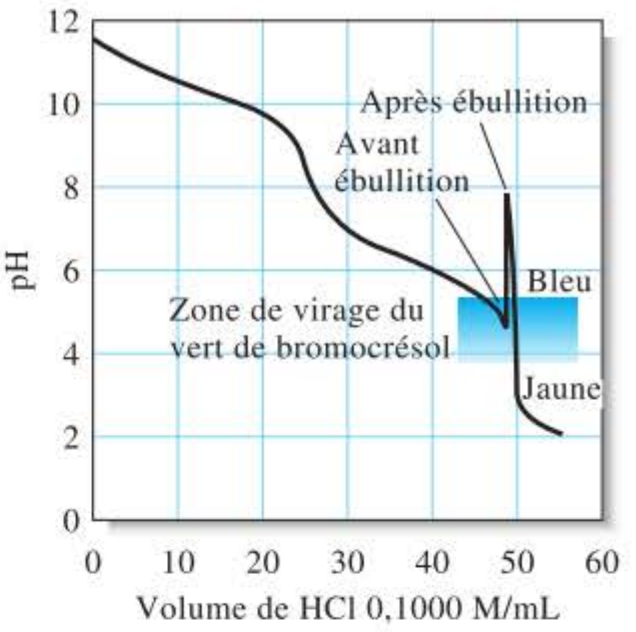


Figure 16-1 Titrage de 25,00 mL de Na_2CO_3 0,1000 M par HCl 0,1000 M. Après l'addition d'environ 49 mL de HCl, on porte la solution à l'ébullition, ce qui provoque l'augmentation de pH indiquée. Lors de l'addition ultérieure de HCl, le saut de pH est beaucoup plus important.

$$H_2CO_3(aq) \rightarrow CO_2(g) + H_2O(l)$$

La solution redevient donc alcaline en raison de la présence des ions hydrogénocarbonate restant. On ne termine le titrage qu'après que la solution soit refroidie. On observe ainsi un saut de pH nettement plus grand pendant l'addition finale d'acide, ce qui donne un virage plus net (figure 16-1).

Une autre méthode consiste à introduire une quantité d'acide légèrement supérieure à ce qui est nécessaire pour transformer tout le carbonate de sodium en acide carbonique. Comme précédemment, la solution est portée à l'ébullition pour éliminer le dioxyde de carbone et refroidie. L'excès d'acide est ensuite titré en retour par une solution diluée de base étalon. Tout indicateur convenant pour les titrages acide fort-base forte peut être utilisé. Le rapport volumique de l'acide à la base doit être déterminé par un titrage indépendant.

Autres étalons primaires pour les acides

Le *tris*(hydroxyméthyl)-aminométhane $(HOCH_2)_3CNH_2$, connu également sous le nom de TRIS ou de THAM, est disponible sur le marché en qualité étalon primaire. Le principal avantage du TRIS est sa masse équivalente (121,1 g/mol) beaucoup plus importante que celle du carbonate de sodium (53,0 g/mol). L'exemple 16-1 illustre cet avantage. La réaction du TRIS avec un acide est

$$(HOCH_2)_3CNH_2 + H_3O^+ \rightarrow (HOCH_2)_3CNH_3^+ + H_2O$$

La **masse équivalente** est la masse qui met en jeu une mole de protons dans une réaction donnée (voir encadré 16-3, page 394). Il est souhaitable qu'un étalon primaire ait une masse équivalente élevée car l'utilisation d'une plus grande masse de réactif minimise l'erreur relative de pesée.

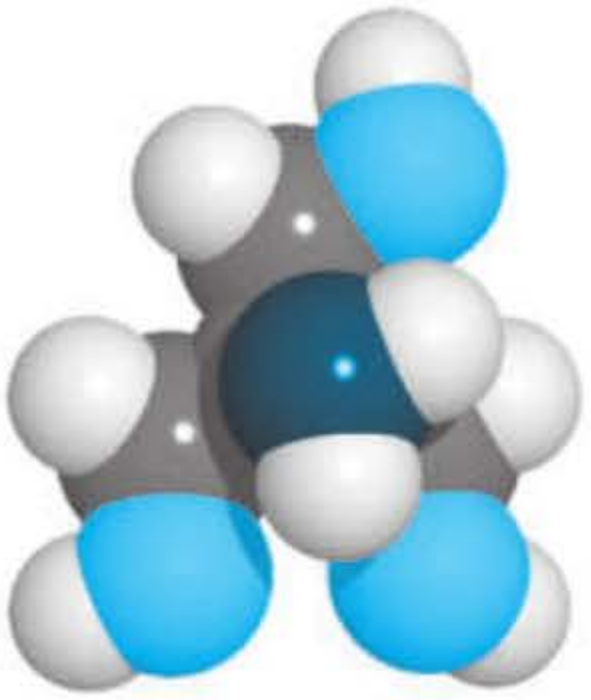
Le tétraborate de sodium décahydraté et l'oxyde de mercure(II) ont également été proposés comme étalons primaires. La réaction d'un acide avec le tétraborate est

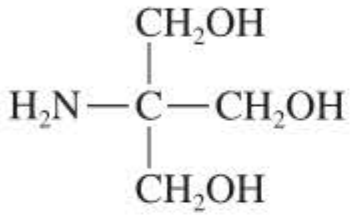
$$B_4O_7^{2-} + 2H_3O^+ + 3H_2O \rightarrow 4H_3BO_3$$

Le *borax*, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, est un minerai qui est exploité dans des contrées désertiques et qui entre dans la composition des produits lessiviels. Une forme très purifiée du borax est utilisée comme étalon primaire pour les bases.

EXEMPLE 16-1

Utilisez une feuille de calcul pour comparer les masses de (a) TRIS (121 g/mol), (b) Na_2CO_3 (106 g/mol) et (c) $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ (381 g/mol) qu'il faut utiliser pour étalonner une solution de HCl approximativement 0,020 molaire pour les volumes suivants de HCl : 20 mL, 30 mL, 40 mL et 50 mL. Supposez que l'écart-type associé à la pesée de chaque base étalon primaire est de 0,1 mg et utilisez une feuille de calcul pour calculer l'écart-type relatif exprimé en pourcentage que cette incertitude introduira dans chacune des molarités calculées.





Modèle moléculaire et structure du TRIS.

Solution

La feuille de calcul est représentée sur la **figure 16-2**. On entre la molarité de HCl dans la cellule B2 et les masses molaires des trois étalons primaires dans les cellules B3, B4 et B5. Dans les cellules A8 à A11, on entre les volumes de HCl pour lesquels on désire effectuer des calculs. On va faire le calcul pour un volume de 20 mL et montrer les entrées de la feuille de calcul. Dans chaque cas, on calcule le nombre de millilitres de HCl à partir de

$$\text{mmol HCl} = \cancel{\text{mL HCl}} \times 0{,}020\ \frac{\text{mmol HCl}}{\cancel{\text{mL HCl}}}$$

(a) **TRIS**

$$\text{masse de TRIS} = \cancel{\text{mmol HCl}} \times \frac{1\ \cancel{\text{mmol TRIS}}}{\cancel{\text{mmol HCl}}} \times \frac{121\ \text{g TRIS}/\cancel{\text{mol TRIS}}}{1000\ \cancel{\text{mmol TRIS}}/\cancel{\text{mol TRIS}}}$$

On entre la formule correspondant à cette équation dans la cellule B8 et on la copie ensuite dans les cellules B9 à B11. L'incertitude relative sur la molarité due à la mesure de la masse est égale à l'incertitude relative sur la mesure de la masse. Pour la première quantité de TRIS (0,048 g dans la cellule B8), l'écart-type relatif vaut (0,0001/B8) × 100% comme le montre la documentation de la figure 16-2. Cette formule est ensuite copiée dans les cellules C9 à C11.

(b) **Na_2CO_3**

$$\text{masse de } Na_2CO_3 = \cancel{\text{mmol HCl}} \times \frac{1\ \cancel{\text{mmol } Na_2CO_3}}{2\ \cancel{\text{mmol HCl}}} \times \frac{106\ \text{g } Na_2CO_3/\cancel{\text{mol } Na_2CO_3}}{1000\ \cancel{\text{mmol } Na_2CO_3}/\cancel{\text{mol } Na_2CO_3}}$$

Cette formule est entrée dans la cellule D8 et ensuite copiée dans les cellules D9 à D11. L'incertitude relative est calculée dans la cellule E8 par (0,0001/D8) × 100%.

(c) **$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$**

	A	B	C	D	E	F	G
1	**Feuille de calcul pour comparer les masses de bases requises pour étalonner du HCl 0,020 M**						
2	Molarité HCl	0,020	mol/L				
3	*M* TRIS	121	g/mol	**Note :** les masses ont un écart-type de 0,1 mg (0,0001 g)			
4	*M* Na_2CO_3	106	g/mol				
5	*M* $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	381	g/mol				
6							
7	**Volume HCl/mL**	**m TRIS/g**	**écart-type**	**m Na_2CO_3/g**	**écart-type**	**m $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$/g**	**écart-type**
8	20,00	0,048	0,21	0,021	0,47	0,076	0,13
9	30,00	0,073	0,14	0,032	0,31	0,114	0,09
10	40,00	0,097	0,10	0,042	0,24	0,152	0,07
11	50,00	0,121	0,08	0,053	0,19	0,191	0,05
12							
13	**Documentation**						
14	Cellule B8=$B$2*A8*1*$B$3/1000						
15	Cellule C8=(0,0001/B8)*100						
16	Cellule D8=$B$2*A8*1/2*$B$4/1000						
17	Cellule E8=(0,0001/D8)*100						
18	Cellule F8=$B$2*A8*1/2*$B$5/1000						
19	Cellule G8=(0,0001/F8)*100						

Figure 16-2 Feuille de calcul pour comparer les masses et les erreurs relatives associées à plusieurs bases étalons primaires utilisées pour étalonner des solutions de HCl.

On utilise la même formule que pour Na_2CO_3 en remplaçant la masse molaire de Na_2CO_3 par celle du borax (381 g/mol). Les autres formules sont données sur la figue 16-2.

Notez sur la figure 16-2 que l'écart-type relatif sur la concentration pour le TRIS est inférieur à 0,10% si le volume de HCl dépasse 40 mL. Pour le Na_2CO_3, il faut plus de 50 mL de HCl pour obtenir ce niveau d'incertitude. Pour le borax, il suffit de 26 mL.

16A-3 Préparation de solutions étalons de bases

L'hydroxyde de sodium est la base la plus couramment utilisée pour la préparation de solutions étalons, quoique l'on emploie également l'hydroxyde de potassium et l'hydroxyde de baryum. Ces bases ne pouvant être obtenues en qualité étalon primaire, il est donc nécessaire de les étalonner après leur préparation.

Effet du dioxyde de carbone sur les solutions étalons de bases

En solution tout comme à l'état solide, les hydroxydes de sodium, potassium et baryum réagissent rapidement avec le dioxyde de carbone atmosphérique pour former le carbonate correspondant :

$$CO_2(g) + 2OH^- \rightarrow CO_3^{2-} + H_2O$$

Bien que la formation de chaque ion carbonate consomme deux ions hydroxyde, l'absorption de dioxyde de carbone par une solution de base ne modifie pas nécessairement la capacité de celle-ci de se combiner aux ions hydronium. En effet, au point de fin de titrage détecté par un indicateur à zone de virage acide (comme le vert de bromocrésol), chaque ion carbonate produit à partir de l'hydroxyde de sodium ou de potassium aura réagi avec deux ions hydronium (voir figure 16-1) :

$$CO_3^{2-} + 2H_3O^+ \rightarrow H_2CO_3 + 2H_2O$$

Comme la quantité d'ions hydronium consommée par cette réaction est identique à la quantité d'hydroxyde perdue lors de la formation de l'ion carbonate, aucune erreur ne résulte de cette réaction.

Toutefois, la plupart des utilisations des étalons basiques nécessitent un indicateur à zone de virage basique (la phénolphtaléine, par exemple). Dans ce cas, lors du virage de l'indicateur, chaque ion carbonate n'aura réagi qu'avec un seul ion hydronium :

$$CO_3^{2-} + H_3O^+ \rightarrow HCO_3^- + H_2O$$

La concentration effective de la base est donc diminuée par l'absorption de dioxyde de carbone, et il en résulte une erreur systématique par défaut (appelée erreur de **carbonatation**) comme l'illustre l'exemple 16-2.

L'absorption de dioxyde de carbone par une solution étalonnée d'hydroxyde de sodium ou de potassium conduit à une erreur systématique par défaut dans les analyses qui nécessitent un indicateur à zone de virage basique ; par contre, il n'y a pas d'erreur systématique si l'on utilise un indicateur à zone de virage acide.

EXEMPLE 16-2

On a trouvé qu'une solution décarbonatée de NaOH est 0,05118 M immédiatement après sa préparation. Si exactement 1,000 L de cette solution est exposé à l'air pendant quelque temps et absorbe 0,1962 g de CO_2, calculez l'erreur relative de carbonatation ainsi introduite lors du dosage de l'acide acétique avec cette solution contaminée si l'on utilise la phénolphtaléine comme indicateur.

Solution

$$2NaOH + CO_2 \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O$$

$$c_{Na_2CO_3} = \frac{0{,}1962 \text{ g } CO_2}{1{,}000 \text{ L}} \times \frac{1 \text{ mol } CO_2}{44{,}01 \text{ g } CO_2} \times \frac{1 \text{ mol } Na_2CO_3}{\text{mol } CO_2} = 4{,}458 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

La concentration effective c_{NaOH} de NaOH pour l'acide acétique HAc vaut donc

$$c_{NaOH} = \frac{0{,}05118 \text{ mol NaOH}}{\text{L}} - \frac{4{,}458 \cdot 10^{-3} \text{ mol } Na_2CO_3}{\text{L}} \times \frac{1 \text{ mol HAc}}{\text{mol } Na_2CO_3} \times \frac{1 \text{ mol NaOH}}{\text{mol HAc}}$$

$$= 0{,}04672 \text{ M}$$

$$\text{erreur relative} = \frac{0{,}04672 - 0{,}05118}{0{,}05118} \times 100\% = -8{,}7\%$$

L'ion carbonate dans les solutions étalons de bases diminue la netteté des points de fin de titrage et est généralement éliminé avant l'étalonnage.

ATTENTION : Les solutions concentrées de NaOH (et KOH) sont extrêmement corrosives pour la peau. Pour manipuler ces solutions, **il faut porter constamment** un masque, des gants en caoutchouc et des vêtements protecteurs.

L'eau qui est en équilibre avec les constituants atmosphériques ne contient qu'environ $1{,}5 \cdot 10^{-5}$ mol/L de CO_2, une concentration négligeable comparée au titre de la plupart des bases étalons. Pour rééquilibrer des solutions sursaturées en CO_2, on peut éliminer l'excès de gaz en y faisant passer de l'air pendant quelques heures au lieu de procéder par ébullition. Ce procédé que l'on appelle *barbotage* permet d'obtenir une solution qui contient la concentration d'équilibre en CO_2.

Le **barbotage** permet d'éliminer un gaz d'une solution en y faisant passer un gaz inerte sous forme de bulles finement divisées.

Pour éviter la réaction des bases sur le verre, il est préférable de conserver les solutions de bases dans des flacons en polyéthylène. Ces solutions ne doivent jamais être conservées dans des bouteilles munies d'un bouchon en verre ; après un certain temps, il devient souvent impossible d'ôter ce bouchon.

Les réactifs solides utilisés pour préparer des solutions étalons de bases sont toujours contaminés par des quantités significatives d'ions carbonate. La présence de ce contaminant n'entraîne aucune erreur de carbonatation si l'on utilise le même indicateur pour l'étalonnage et pour l'analyse. Toutefois, le carbonate rend les points de fin de titrage moins nets. Par conséquent, on élimine habituellement les ions carbonate avant d'étalonner une solution de base.

La meilleure méthode pour préparer des solutions décarbonatées d'hydroxyde de sodium se base sur la très faible solubilité du carbonate de sodium dans les solutions concentrées de base. On prépare ou on achète une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à environ 50%. On laisse sédimenter le carbonate de sodium solide jusqu'à obtenir un liquide surnageant limpide, qui est décanté puis dilué à la concentration désirée. On peut également éliminer le solide par filtration sous vide.

L'eau qui est utilisée pour préparer les solutions basiques décarbonatées doit également être exempte de dioxyde de carbone. L'eau distillée, qui est parfois sursaturée en dioxyde de carbone, doit être brièvement portée à l'ébullition afin d'éliminer le CO_2. L'eau est ensuite ramenée à la température ambiante avant d'y introduire la base, car les solutions chaudes d'alcali absorbent rapidement le dioxyde de carbone. L'eau désionisée ne contient habituellement pas de quantités significatives de dioxyde de carbone.

Un flacon en polyéthylène hermétiquement bouché offre généralement une protection à court terme suffisante contre l'absorption du dioxyde de carbone atmosphérique. Avant d'être fermé, le flacon est comprimé pour minimiser le volume d'air intérieur. Il faut également prendre soin de garder le flacon fermé, sauf pendant les brèves périodes de remplissage de la burette. Avec le temps, les solutions d'hydroxyde de sodium fragilisent les flacons en polyéthylène.

La concentration des solutions d'hydroxyde de sodium diminue lentement (de 0,1 à 0,3% par semaine) lorsqu'elles sont conservées dans des flacons en verre. Cette perte d'activité est due à la réaction de la base avec le verre avec formation de silicates de sodium. Par conséquent, les solutions étalons de base ne doivent pas être conservées pendant des périodes prolongées (plus de 1 à 2 semaines) dans des récipients en verre. En outre, il ne faut jamais conserver les solutions de base dans des flacons munis de bouchons en verre car ceux-ci peuvent rapidement se bloquer suite à leur attaque chimique. Pour la même raison, les burettes munies de robinets en verre doivent être rapidement vidées et soigneusement rincées à l'eau après utilisation de solutions étalons basiques. La plupart des burettes actuelles sont équipées de robinets en téflon et n'ont donc plus ce problème.

16A-4 Étalonnage des bases

Pour étalonner les bases, on dispose de plusieurs excellents étalons primaires. La plupart sont des acides faibles organiques qui nécessitent l'utilisation d'un indicateur avec une zone de virage basique.

Les solutions étalons de bases fortes ne peuvent pas être préparées directement par pesée et doivent toujours être étalonnées à l'aide d'un étalon primaire à caractère acide.

L'hydrogénophtalate de potassium

L'hydrogénophtalate de potassium, $KHC_8H_4O_4$, est un étalon primaire quasi idéal. C'est un solide cristallin non hygroscopique de masse molaire relativement élevée (204,2 g/mol). Dans la plupart des cas, le sel commercial de qualité analytique peut être utilisé sans purification supplémentaire. Pour les analyses les plus rigoureuses, on peut se procurer de l'hydrogénophtalate de potassium (KHP) de pureté garantie au *National Institute of Standards and Technology*.

Autres étalons primaires

L'acide benzoïque existe en qualité étalon primaire et peut être utilisé pour l'étalonnage des bases. Sa solubilité dans l'eau étant assez faible, ce réactif est usuellement dissous dans l'éthanol avant d'être dilué avec de l'eau et titré. Il faut toujours utiliser un blanc lors de cet étalonnage car l'alcool commercial est parfois légèrement acide.

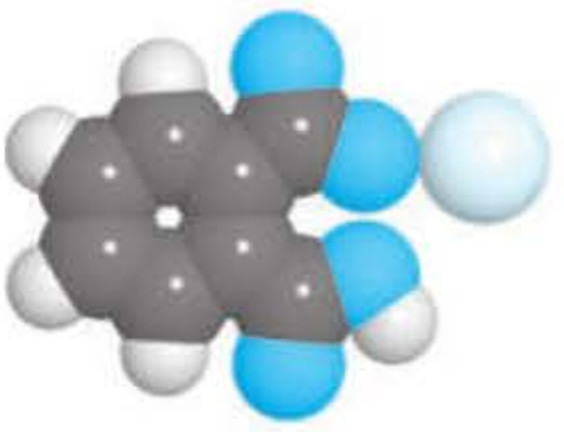
L'hydrogénodiiodate de potassium $KH(IO_3)_2$ est un excellent étalon primaire qui a une masse équivalente élevée (389,9 g/mol). C'est également un acide fort qui peut être titré en utilisant pratiquement tout indicateur dont la zone de virage est comprise entre pH 4 et 10.

Contrairement à tous les autres étalons primaires pour bases, $KH(IO_3)_2$ a l'avantage d'être un acide fort, ce qui rend le choix de l'indicateur moins critique.

16B QUELQUES APPLICATIONS DES TITRAGES ACIDO-BASIQUES

Les titrages acido-basiques sont utilisés pour doser les innombrables espèces inorganiques, organiques et biologiques qui possèdent des propriétés acides ou basiques. Toutefois, il y a aussi presque autant d'applications dans lesquelles l'analyte est transformé en un acide ou une base par un traitement chimique approprié et ensuite titré par une base forte ou un acide fort étalon.

Dans les titrages acido-basiques, on utilise usuellement deux types principaux de points de fin de titrage. Le premier est un point de fin de titrage visuel basé sur des indicateurs comme ceux qui sont décrits dans le paragraphe 14A. Le second est un point de fin de titrage *potentiométrique* où le potentiel d'un système électrode de verre-électrode de référence est déterminé à l'aide d'un pHmètre ou d'un autre millivoltmètre. Le potentiel mesuré est directement proportionnel au pH. On décrit les titrages potentiométriques dans le paragraphe 21G.



Modèle moléculaire et structure de l'hydrogénophtalate de potassium.

16B-1 Analyse élémentaire

Plusieurs éléments importants présents dans les systèmes organiques et biologiques peuvent être facilement dosés par des méthodes dont l'étape finale est un titrage acido-basique. En général, il s'agit d'éléments non-métalliques tels que le carbone, l'azote, le chlore, le brome, le fluor, ainsi que de quelques autres espèces moins courantes. Un traitement préalable transforme l'élément en un acide ou une base inorganique qui est ensuite titré, comme le montrent les exemples suivants.

Les titrages acido-basiques sont toujours parmi les méthodes analytiques les plus utilisées.

L'azote

L'azote est présent dans de nombreuses substances qui concernent la recherche, l'industrie et l'agriculture, comme, par exemple, les acides aminés, les protéines, les

médicaments de synthèse, les engrais, les explosifs, les sols, l'eau de distribution et les colorants. Les méthodes analytiques de dosage de l'azote sont donc très importantes, particulièrement dans les substrats organiques.

Chaque année, on réalise des centaines de milliers de dosages de l'azote par la méthode de Kjeldahl (prononcez Kyell'dahl), essentiellement pour déterminer la teneur en protéines de viandes, de céréales et d'aliments pour animaux.

La méthode de dosage de l'azote organique la plus courante est la **méthode de Kjeldahl**, qui est basée sur un titrage acido-basique (voir encadré 16-1). C'est une méthode directe qui ne nécessite aucun équipement spécial et qui s'adapte facilement aux analyses de routine d'un grand nombre d'échantillons. Cette méthode, ou l'une de ses variantes, est le processus de référence pour déterminer le contenu protéique des céréales, des viandes et de matériaux biologiques (voir encadré 16-2 pour d'autres méthodes). Comme la plupart des protéines contiennent environ le même pourcentage d'azote, la multiplication de ce pourcentage par un facteur approprié (6,25 pour les viandes, 6,38 pour les produits laitiers et 5,70 pour les céréales) donne le taux de protéine dans l'échantillon.

La méthode de Kjeldahl a été développée par le chimiste danois Johan Kjeldahl, qui l'a décrite pour la première fois en 1883 (J. Kjeldahl, *Z. Anal. Chem.* **1883,** *22,* 366). Travaillant au laboratoire de Carlsberg, Kjeldahl a développé la méthode pour déterminer la teneur en protéines de plusieurs céréales qui doivent être utilisées en brasserie.

ENCADRÉ 16-1

Dosage du total des protéines sériques

Le dosage des protéines totales du sérum est une mesure clinique importante utilisée dans le diagnostic des défaillances hépatiques. Bien que la méthode de Kjeldahl permette une grande exactitude et une grande précision, elle est trop lente et fastidieuse pour être utilisée systématiquement dans le dosage des protéines sériques totales. Toutefois, la méthode de Kjeldahl a toujours été la méthode de référence à laquelle on compare les autres méthodes. On utilise habituellement la **méthode du biuret** et la **méthode de Lowry**[4]. Dans la méthode du biuret, on utilise un réactif contenant des ions cuivre(II) pour former un complexe violet entre les ions Cu^{2+} et des liaisons peptidiques. On emploie l'augmentation d'absorption du rayonnement visible pour doser les protéines sériques. La méthode du biuret peut être facilement automatisée. Dans la méthode de Lowry, on traite l'échantillon de sérum par une solution alcaline de cuivre, puis par un réactif phénolique. La couleur qui apparaît résulte de la réduction de l'acide phosphotungstique et de l'acide phosphomolybdique en un hétéropolyacide bleu. Pour des mesures quantitatives, la méthode du biuret et la méthode de Lowry utilisent la spectrophotométrie (voir chapitre 26).

ENCADRÉ 16-2

Autres méthodes pour doser l'azote organique

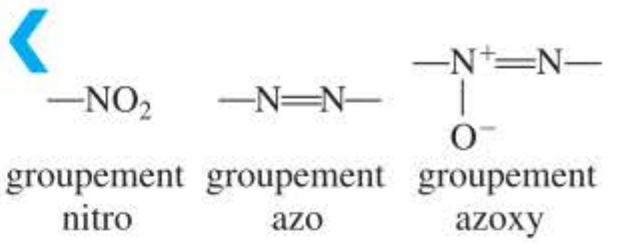
On utilise plusieurs autres méthodes pour déterminer la teneur en azote de matériaux organiques. Dans la **méthode de Dumas**, l'échantillon est mélangé avec de la poudre d'oxyde de cuivre(II) et calciné dans un tube à combustion, ce qui donne du dioxyde de carbone, de l'eau, de l'azote et de petites quantités d'oxydes d'azote. Un courant de dioxyde de carbone entraîne ces produits à travers des feuillets de cuivre portés à haute température, ce qui réduit tous les oxydes d'azote en azote élémentaire. Le mélange traverse ensuite une burette à gaz remplie d'hydroxyde de potassium concentré. Le seul composé non adsorbé par la base est l'azote dont le volume est mesuré directement.

Une méthode relativement récente pour doser l'azote organique commence par la combustion de l'échantillon à 1100°C pendant quelques minutes, pour transformer l'azote en monoxyde d'azote NO. On introduit ensuite de l'ozone dans le mélange gazeux afin d'oxyder le monoxyde d'azote en dioxyde d'azote. Cette réaction produit un rayonnement visible (*chimiluminescence*) dont on mesure l'intensité qui est proportionnelle à la teneur en azote de l'échantillon. Des appareils commerciaux basés sur cette méthode sont disponibles sur le marché. La chimiluminescence est présentée dans le chapitre 27.

[4]O. H. Lowry, et al., *J. Biol. Chem.*, **1951,** *193,* 265.

Dans la méthode de Kjeldahl, on décompose l'échantillon dans l'acide sulfurique chaud et concentré pour transformer l'azote lié en ion ammonium. La solution obtenue est ensuite refroidie, diluée et rendue basique, ce qui transforme les ions ammonium en ammoniac. L'ammoniac libéré est distillé de la solution basique, recueilli dans une solution acide et dosé par un titrage acido-basique.

L'étape critique de la méthode de Kjeldahl est la décomposition par l'acide sulfurique qui oxyde le carbone et l'hydrogène de l'échantillon en dioxyde de carbone et en eau. Toutefois, l'état final de l'azote dépend de son état de combinaison dans l'échantillon initial. L'azote des amines et des amides est transformé quantitativement en ions ammonium. Par contre, les groupements nitro, azo et azoxy peuvent donner de l'azote élémentaire ou divers oxydes d'azote qui s'échappent tous du milieu acide chaud. On peut éviter cette perte en traitant préalablement l'échantillon par un réducteur qui forme des amides ou des amines. Dans un de ces traitements de réduction, on ajoute de l'acide salicylique et du thiosulfate de sodium à la solution d'acide sulfurique concentré qui contient l'échantillon. Après une brève période, on effectue la décomposition de la manière habituelle.



Certains composés aromatiques hétérocycliques, comme la pyridine et ses dérivés, sont particulièrement résistants à une décomposition complète par l'acide sulfurique. Il s'ensuit que leurs analyses donnent des résultats par défaut (figure 5-3), à moins de prendre des précautions particulières.

L'étape de décomposition est usuellement l'étape la plus longue d'un dosage de Kjeldahl. Certains échantillons doivent être chauffés pendant plus d'une heure. On a proposé de nombreuses variantes de la méthode originale dans le but de réduire cette durée. Dans la modification la plus courante, on ajoute un sel neutre, comme du sulfate de potassium, afin d'élever le point d'ébullition de la solution d'acide sulfurique, et donc la température à laquelle la décomposition se produit. Dans une autre variante, on ajoute une solution de peroxyde d'hydrogène au mélange après que la plus grande partie de la matrice organique ait été décomposée.

De nombreuses substances catalysent la décomposition des composés organiques par l'acide sulfurique. Le mercure, le cuivre et le sélénium sont efficaces, soit combinés, soit à l'état élémentaire. Si du mercure(II) est présent, il faut le précipiter par du sulfure d'hydrogène avant la distillation afin de prévenir toute perte d'ammoniac par formation d'un complexe ammine de mercure(II).

L'exemple 16-3 illustre les calculs utilisés dans la méthode de Kjeldahl.

EXEMPLE 16-3

Un échantillon de 0,7121 g de farine de blé a été analysé par la méthode de Kjeldahl. L'ammoniac formé par addition de base concentrée après traitement par H_2SO_4 a été recueilli dans 25,00 mL de HCl 0,04977 M. L'excès de HCl a ensuite été titré en retour par 3,97 mL de NaOH 0,04012 M. Calculez la teneur en protéine dans la farine en utilisant le facteur 5,70 pour les céréales.

Solution

$$\text{quantité de HCl} = 25,00 \text{ mL HCl} \times \frac{0,04977 \text{ mmol HCl}}{\text{mL HCl}} = 1,2443 \text{ mmol}$$

$$\text{quantité de NaOH} = 3,97 \text{ mL NaOH} \times \frac{0,04012 \text{ mmol NaOH}}{\text{mL NaOH}} = 0,1593 \text{ mmol}$$

$$\text{quantité de N} = \text{quantité de HCl} - \text{quantité de NaOH} =$$

$$1,2443 \text{ mmol} - 0,1593 \text{ mmol} = 1,0850 \text{ mmol}$$

$$\%\ \mathrm{N} = \frac{1{,}0850\ \text{mmol N} \times \dfrac{0{,}014007\ \text{g N}}{\text{mmol N}}}{0{,}7121\ \text{g échantillon}} \times 100\% = 2{,}1341\%\ \mathrm{N}$$

$$\%\ \text{protéine} = 2{,}1341\%\ \mathrm{N} \times \frac{5{,}70\%\ \text{protéine}}{\%\ \mathrm{N}} = 12{,}16\%\ \text{protéine}$$

Le soufre

Le soufre présent dans les matériaux organiques et biologiques se dose aisément en brûlant l'échantillon dans un courant d'oxygène. Le dioxyde (et le trioxyde) de soufre produit au cours de l'oxydation est recueilli par distillation dans une solution diluée de peroxyde d'hydrogène :

$$SO_2(g) + H_2O_2 \rightarrow H_2SO_4$$

L'acide sulfurique total ainsi formé est ensuite titré par une base étalon.

Le dioxyde de soufre présent dans l'atmosphère est souvent dosé en faisant passer l'échantillon dans une solution de peroxyde d'hydrogène et en titrant ensuite l'acide sulfurique ainsi formé.

Autres éléments

Le **tableau 16-1** donne d'autres éléments que l'on peut doser par titrage acido-basique.

16B-2 Dosage des substances inorganiques

Plusieurs espèces inorganiques peuvent être dosées par titrage par un acide fort ou par une base forte, comme l'illustrent les exemples suivants.

Sels d'ammonium

On peut aisément doser les sels d'ammonium en les transformant en ammoniac par l'action d'une base forte suivie d'une distillation. L'ammoniac recueilli est titré comme dans la méthode de Kjeldahl.

Nitrates et nitrites

La méthode que l'on vient de décrire pour les sels d'ammonium peut être étendue au dosage des nitrates ou des nitrites inorganiques. Ces ions sont tout d'abord réduits en ions ammonium par contact avec l'alliage de Devarda (50% Cu, 45% Al, 5% Zn). Des granulés de cet alliage sont introduits dans une solution très alcaline de l'échantillon placée dans un ballon de Kjeldahl. L'ammoniac est distillé lorsque la réaction est terminée. L'alliage de Arnd (60% Cu, 40% Mg) a aussi été utilisé comme agent réducteur.

TABLEAU 16-1

Analyses élémentaires basées sur des titrages acido-basiques

Élément	Converti en	Produits d'adsorption ou de précipitation	Titrage
N	NH_3	$NH_3(g) + H_3O^+ \rightarrow NH_4^+ + H_2O$	Excès de HCl par NaOH
S	SO_2	$SO_2(g) + H_2O_2 \rightarrow H_2SO_4$	NaOH
C	CO_2	$CO_2(g) + Ba(OH)_2 \rightarrow BaCO_3(s) + H_2O$	Excès de $Ba(OH)_2$ par HCl
Cl (Br)	HCl	$HCl(g) + H_2O \rightarrow Cl^- + H_3O^+$	NaOH
F	SiF_4	$3SiF_4(g) + 2H_2O \rightarrow 2H_2SiF_6 + SiO_2$	NaOH
P	H_3PO_4	$12H_2MoO_4(g) + 3NH_4^+ + H_3PO_4 \rightarrow (NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3(s) + 12H_2O + 3H^+$	
		$(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3(s) + 26OH^- \rightarrow HPO_4^{2-} + 12MoO_4^{2-} + 14H_2O + 3NH_3(g)$	Excès de NaOH par HCl

Carbonates et mélanges de carbonates

L'analyse qualitative et quantitative des constituants d'une solution contenant du carbonate de sodium, de l'hydrogénocarbonate de sodium et de l'hydroxyde de sodium, seuls ou mélangés, constitue un exemple intéressant de l'application des titrages acido-basiques à l'analyse des mélanges. Aucune solution ne peut contenir plus de deux des trois constituants en quantité appréciable, car le troisième est éliminé par réaction. Ainsi, en mélangeant de l'hydroxyde de sodium avec de l'hydrogénocarbonate de sodium, on forme du carbonate de sodium jusqu'à l'épuisement d'un des deux réactifs de départ (ou des deux). Si tout l'hydroxyde de sodium est consommé, la solution ne contiendra que du carbonate de sodium et de l'hydrogénocarbonate de sodium. Si l'hydrogénocarbonate de sodium est épuisé, il ne restera que du carbonate de sodium et de l'hydroxyde de sodium. Si l'on mélange des quantités équimolaires d'hydrogénocarbonate de sodium et d'hydroxyde de sodium, on aura formé une solution de carbonate de sodium.

L'analyse de ces mélanges nécessite deux titrages par un acide fort : l'un avec un indicateur à zone de virage alcaline comme la phénolphtaléine et l'autre avec un indicateur à zone de virage acide tel que le vert de bromocrésol. La composition de la solution peut se déduire des volumes relatifs d'acide utilisés pour titrer séparément deux volumes égaux de l'échantillon (voir **tableau 16-2** et **figure 16-3**). La composition de la solution étant connue, les résultats du titrage peuvent être utilisés pour déterminer la concentration de chacun des constituants de l'échantillon. L'exemple 16-4 illustre les calculs nécessaires pour analyser un mélange de carbonates.

La méthode décrite dans l'exemple 16-4 n'est pas tout à fait satisfaisante car la variation de pH correspondant au point d'équivalence de l'hydrogénocarbonate n'est pas suffisante pour donner un virage net de l'indicateur (voir figure 15-5). À cause de ce manque de netteté, des erreurs relatives d'au moins 1% sont courantes.

L'exactitude des méthodes d'analyse des solutions contenant des mélanges d'ions carbonate et hydrogénocarbonate ou d'ions carbonate et hydroxyde peut être nettement améliorée en tirant profit de la faible solubilité du carbonate de baryum en solutions neutre et basique. Ainsi, dans la **méthode de Winkler** utilisée pour l'analyse des mélanges carbonate/hydroxyde, les deux constituants sont titrés par un acide étalon jusqu'au point de fin de titrage d'un indicateur à zone de virage acide comme le vert de bromocrésol (le point de fin de titrage est établi après que la solution ait été portée à l'ébullition pour éliminer le dioxyde de carbone). Ensuite, un excès non mesuré de chlorure de baryum neutre est ajouté à une seconde prise de solution pour entraîner la précipitation de l'ion carbonate et l'ion hydroxyde est titré jusqu'au point de fin de titrage de la phénolphtaléine. La présence du carbonate de baryum très peu soluble n'introduit aucune erreur pour autant que la concentration de l'ion baryum soit supérieure à 0,1 M.

TABLEAU 16-2

Relations entre les volumes d'acide lors de l'analyse de mélanges contenant des ions hydroxyde, carbonate et hydrogénocarbonate

Constituants dans l'échantillon	Relation entre V_{pp} et V_{vb} lors du titrage de volumes égaux d'échantillon*
NaOH	$V_{pp} = V_{vb}$
Na_2CO_3	$V_{pp} = \frac{1}{2} V_{vb}$
$NaHCO_3$	$V_{pp} = 0$; $V_{vb} > 0$
NaOH, Na_2CO_3	$V_{pp} > \frac{1}{2} V_{vb}$
Na_2CO_3, $NaHCO_3$	$V_{pp} < \frac{1}{2} V_{vb}$

* V_{pp} = volume d'acide requis pour atteindre le point de fin de titrage de la phénolphtaléine ;
V_{vb} = volume d'acide requis pour atteindre le point de fin de titrage du vert de bromocrésol.

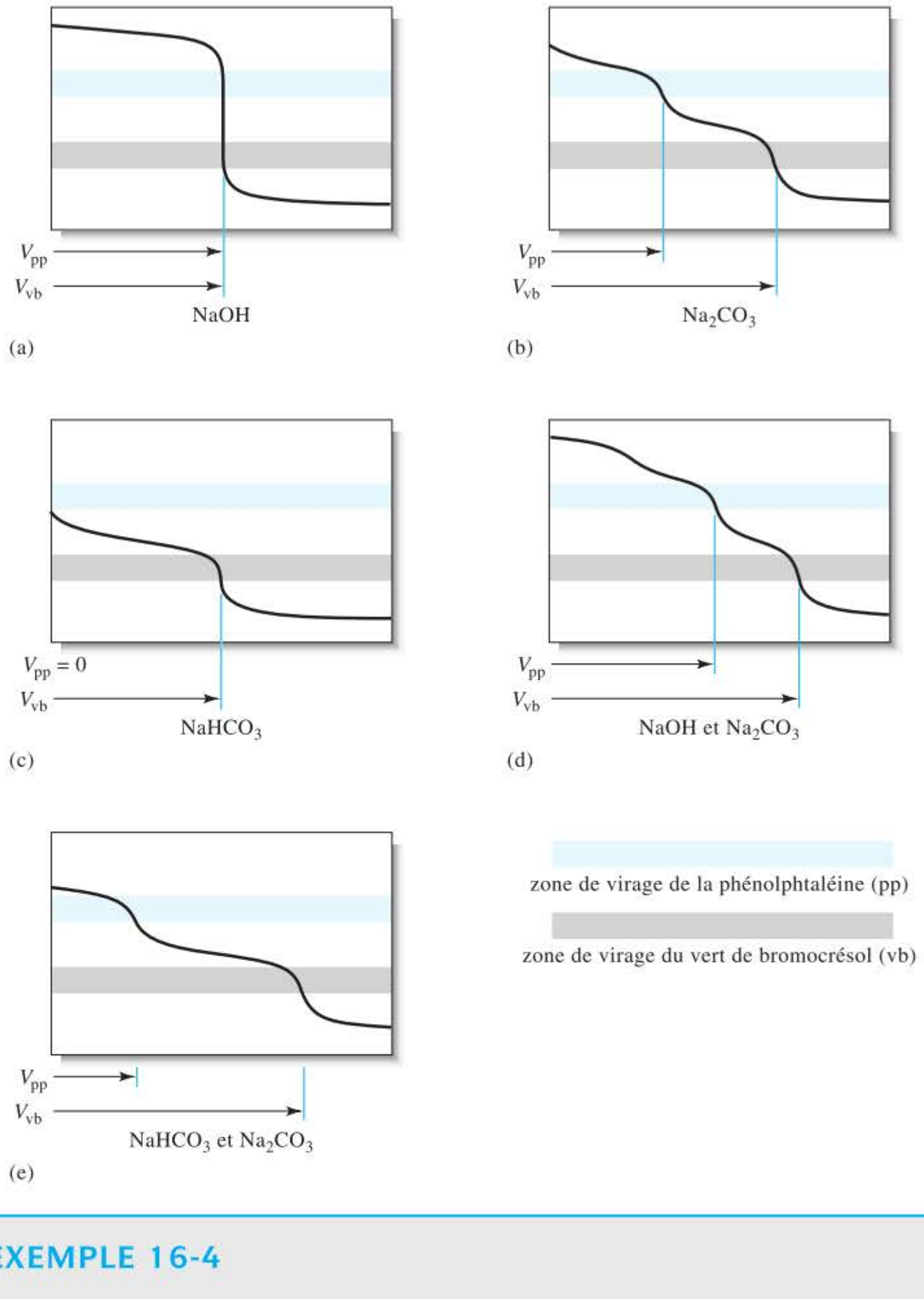


Figure 16-3 Courbes de titrage et zones de virage des indicateurs lors de l'analyse de mélanges contenant des ions hydroxyde, carbonate et hydrogénocarbonate par un acide fort.

EXEMPLE 16-4

On peut également analyser de la même manière tout mélange compatible contenant deux des composés suivants : HCl, H_3PO_4, NaH_2PO_4, Na_2HPO_4, Na_3PO_4 et NaOH.

Une solution contient $NaHCO_3$, Na_2CO_3 et NaOH soit seuls, soit en mélange compatible. Le titrage de 50,0 mL de cette solution en présence de phénolphtaléine nécessite 22,1 mL de HCl 0,100 M. Un second échantillon de 50,0 mL requiert 48,4 mL de HCl pour atteindre le point de fin de titrage du vert de bromocrésol. Déduisez la composition et calculez les concentrations molaires des solutés dans la solution de départ.

Solution

Comment pourriez-vous analyser un mélange de HCl et H_3PO_4 ? Un mélange de Na_3PO_4 et Na_2HPO_4 ? Voyez la figure 15-4, courbe *A*.

Si la solution ne contenait que NaOH, le volume d'acide requis serait indépendant du choix de l'indicateur (voir figure 16-3a). On peut également éliminer la présence de Na_2CO_3 seul, car le titrage de ce composé en présence de vert de bromocrésol nécessiterait exactement le double du volume d'acide requis pour atteindre le point de fin de titrage de la phénolphtaléine (voir figure 16-3b). En fait, le deuxième titrage a nécessité 48,4 mL. Puisque le premier titrage utilise moins de la moitié de cette quantité, la solution doit contenir un peu de $NaHCO_3$ en plus du Na_2CO_3 (voir figure 16-3e). On peut donc calculer les concentrations des deux constituants.

Lorsqu'on atteint le point de fin de titrage de la phénolphtaléine, le CO_3^{2-} initialement présent s'est transformé en HCO_3^-. Dès lors,

$$\text{quantité de } Na_2CO_3 = 22{,}1 \text{ mL} \times 0{,}100 \text{ mmol/mL} = 2{,}21 \text{ mmol}$$

La différence entre les points de fin de titrage de la phénolphtaléine et du vert de bromocrésol (48,4 mL – 22,1 mL = 26,3 mL) correspond à la fois à l'hydrogénocarbonate qui était initialement présent et à celui qui a été formé par le titrage du carbonate. Dès lors,

$$\text{quantité de } NaHCO_3 + \text{quantité de } Na_2CO_3 = 26{,}3 \text{ mL} \times 0{,}100 \text{ mmol/mL} = 2{,}63 \text{ mmol}$$

On en déduit que

$$\text{quantité de } NaHCO_3 = 2{,}63 \text{ mmol} - 2{,}21 \text{ mmol} = 0{,}42 \text{ mmol}$$

Les concentrations molaires peuvent ensuite se calculer à partir de ces résultats :

$$c_{Na_2CO_3} = \frac{2{,}21 \text{ mmol}}{50{,}0 \text{ mL}} = 0{,}0442 \text{ M}$$

$$c_{NaHCO_3} = \frac{0{,}42 \text{ mmol}}{50{,}0 \text{ mL}} = 0{,}0084 \text{ M}$$

On peut doser avec exactitude les ions carbonate et hydrogénocarbonate dans des mélanges en titrant d'abord les deux ions par un acide étalon jusqu'au point de fin de titrage d'un indicateur à zone de virage acide (après élimination du dioxyde de carbone par ébullition). L'hydrogénocarbonate d'une seconde prise est transformé en carbonate par addition d'un excès connu de base étalon. Après addition d'un grand excès de chlorure de baryum, l'excès de base est titré par un acide étalon jusqu'au point de fin de titrage de la phénolphtaléine. La présence de carbonate de baryum solide ne gène la détection du point de fin de titrage dans aucune de ces deux méthodes.

16B-3 Dosage des groupements fonctionnels organiques

Les titrages acido-basiques peuvent convenir au dosage direct ou indirect de plusieurs groupements fonctionnels organiques. Voici une brève description des méthodes appliquées aux groupements les plus courants.

Groupements acide carboxylique et acide sulfonique

Les acides carboxyliques et sulfoniques sont des acides organiques très communs. La plupart des acides carboxyliques ont des constantes de dissociation comprises entre 10^{-4} et 10^{-6}, et peuvent donc être facilement titrés. On utilise un indicateur à zone de virage basique, comme la phénolphtaléine.

Beaucoup d'acides carboxyliques sont trop peu solubles dans l'eau pour que l'on puisse les titrer directement dans ce milieu. Quand ce problème existe, l'acide est dissous dans l'éthanol et titré par une solution aqueuse de base. On peut également dissoudre l'acide dans un excès de base étalon et ensuite titrer en retour avec un acide étalon.

Les acides sulfoniques sont généralement des acides forts qui se dissolvent facilement dans l'eau. Leur titrage par une base est donc immédiat.

Les titrages acido-basiques sont souvent employés pour déterminer la **masse équivalente** d'acides organiques purifiés (voir encadré 16-3). Les masses équivalentes sont utilisées pour l'identification qualitative des acides organiques.

La **masse équivalente** d'un acide ou d'une base est la masse de composé qui réagit ou qui contient une mole de protons. Ainsi, la masse équivalente de KOH (56,11 g/mol) est égale à sa masse molaire.

$$56{,}11 \frac{\text{g}}{\text{mol KOH}} \times \frac{1 \text{ mol KOH}}{\text{mol protons}} = 56{,}11 \frac{\text{g}}{\text{mol protons}}$$

Par contre, pour $Ba(OH)_2$, la masse molaire sera divisée par 2 ($\frac{1}{2} \times 171{,}3$ g/mol).

$$171{,}3 \frac{\text{g}}{\text{mol Ba(OH)}_2} \times \frac{1 \text{ mol Ba(OH)}_2}{2 \text{ mol protons}} = 85{,}65 \frac{\text{g}}{\text{mol protons}}$$

ENCADRÉ 16-3

Masses équivalentes des acides et des bases

Pour une substance participant à une réaction acido-basique, la masse équivalente est la masse qui met en jeu une mole de protons *dans une réaction déterminée*. Par exemple, la masse équivalente de H_2SO_4 vaut la moitié de sa masse molaire. La masse équivalente de Na_2CO_3 est usuellement égale à la moitié de sa masse molaire parce que, dans la plupart des applications, sa réaction est :

$$Na_2CO_3 + 2H_3O^+ \rightarrow 3H_2O + CO_2 + 2Na^+$$

Cependant, en présence de certains indicateurs, il ne consomme qu'un seul proton :

$$Na_2CO_3 + H_3O^+ \rightarrow NaHCO_3 + Na^+$$

Dans ce cas, la masse équivalente de Na_2CO_3 est identique à sa masse molaire. Ces observations montrent que la masse équivalente d'un composé ne peut être définie qu'en spécifiant la réaction dans laquelle il est impliqué (voir appendice 7).

Groupements amine

Les amines aliphatiques ont généralement des constantes de basicité de l'ordre de 10^{-5} et peuvent être titrées directement par une solution d'acide fort. Par contre, les amines aromatiques, comme l'aniline et ses dérivés, sont généralement trop faibles pour être titrées en milieu aqueux ($K_b \approx 10^{-10}$). Il en est de même pour les amines cycliques à caractère aromatique, comme la pyridine et ses dérivés. Beaucoup d'amines cycliques saturées, comme la pipéridine, ressemblent davantage aux amines aliphatiques en ce qui concerne leurs propriétés acido-basiques et peuvent donc être titrées en milieu aqueux. De nombreuses amines, trop faibles pour être titrées en tant que bases dans l'eau, sont facilement titrées dans des solvants non aqueux, comme l'acide acétique anhydre, qui rehaussent leur caractère basique.

Groupements ester

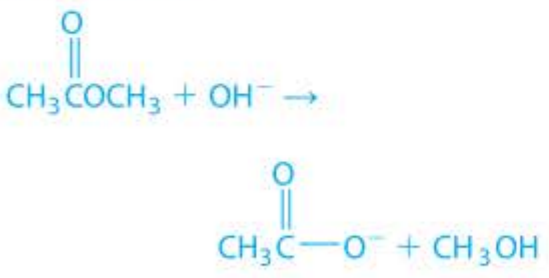
Les esters sont couramment dosés par **saponification** à l'aide d'une quantité connue de base étalon :

$$R_1COOR_2 + OH^- \rightarrow R_1COO^- + HOR_2$$

L'excès de base est ensuite titré en retour par un acide étalon.

Les vitesses de saponification des esters sont extrêmement variables. Certains nécessitent plusieurs heures de chauffage en présence de base pour que la réaction soit complète alors que quelques-uns réagissent assez rapidement pour permettre un titrage direct par la base. En général, on chauffe l'ester à reflux pendant 1 à 2 heures avec du KOH étalon 0,5 M. Après refroidissement, l'excès de base est titré par de l'acide étalon.

La **saponification** est le procédé par lequel on hydrolyse un ester en solution alcaline pour donner un alcool et une base conjuguée. Par exemple,



Groupements hydroxyle

On peut doser les groupements hydroxyle dans les composés organiques par estérification avec divers anhydrides ou chlorures d'acides carboxyliques. Les deux réactifs les plus courants sont l'anhydride acétique et l'anhydride phtalique. Avec l'anhydride acétique, la réaction est

$$(CH_3CO)_2O + ROH \rightarrow CH_3COOR + CH_3COOH$$

Habituellement, on mélange l'échantillon avec un volume soigneusement mesuré d'anhydride acétique dans la pyridine. Après chauffage, on ajoute de l'eau pour hydrolyser l'anhydride qui n'a pas réagi :

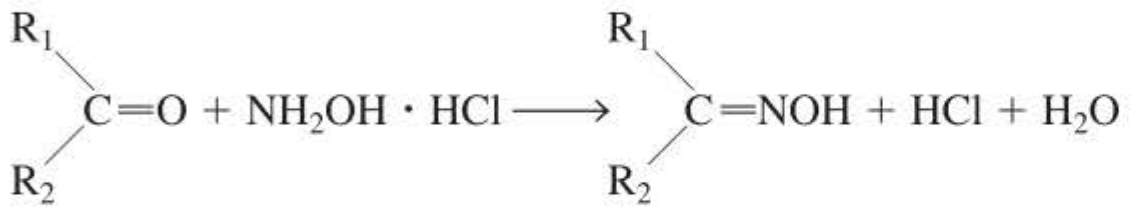
$$(CH_3CO)_2O + H_2O \rightarrow 2CH_3COOH$$

L'acide acétique est ensuite titré par une solution alcoolique étalon d'hydroxyde de sodium ou de potassium. On procède en parallèle avec un blanc pour déterminer la quantité initiale d'anhydride.

Les amines éventuellement présentes sont transformées quantitativement en amides par l'anhydride acétique. On corrige souvent cette interférence en titrant directement une autre prise de l'échantillon par un acide étalon.

Groupements carbonyle

On peut doser de nombreux aldéhydes et cétones par une solution de chlorhydrate d'hydroxylamine. La réaction, qui produit une oxime, est :



où R_2 peut être de l'hydrogène. Le HCl libéré est titré par une base. De nouveau, les conditions requises pour que la réaction soit quantitative sont variables. En général, 30 minutes suffisent pour les aldéhydes, alors que beaucoup de cétones nécessitent plus d'une heure d'ébullition à reflux avec le réactif.

16B-4 Dosage des sels

Le contenu total en sel d'une solution peut être déterminé exactement par un titrage acido-basique. Le sel est transformé en une quantité équivalente d'acide ou de base en faisant passer une solution contenant le sel sur une colonne remplie de résine échangeuse d'ions. (Cette application est étudiée plus en détail dans le paragraphe 31D).

On peut aussi préparer des solutions étalons d'acide ou de base avec des résines échangeuses d'ions. Une solution contenant une masse connue d'un composé pur, comme le chlorure de sodium, est passée sur une résine et diluée jusqu'à un volume connu. Le sel libère une quantité équivalente d'acide ou de base de la résine, ce qui permet de calculer la concentration de l'acide ou de la base à partir de la masse de sel de départ.

QUESTIONS ET PROBLÈMES

***16-1.** Pourquoi utilise-t-on rarement l'acide nitrique pour préparer une solution acide étalon ?

16-2. Expliquez comment on peut préparer du Na_2CO_3 de qualité étalon primaire à partir de $NaHCO_3$ étalon primaire.

***16-3.** Les points d'ébullition de HCl et CO_2 sont presque les mêmes (– 85°C et – 78°C). Expliquez pourquoi CO_2 peut être éliminé d'une solution aqueuse par une brève ébullition, alors qu'on n'enregistre aucune perte de HCl, même après 1 heure d'ébullition.

16-4. Pourquoi est-il usuel de faire bouillir la solution près du point d'équivalence lors de l'étalonnage de Na_2CO_3 par de l'acide ?

***16-5.** Donnez deux raisons de préférer $KH(IO_3)_2$ à l'acide benzoïque comme étalon primaire pour une solution de NaOH 0,010 M.

16-6. Quels types de composés organiques contenant de l'azote ont tendance à donner des résultats par défaut pour la méthode de Kjeldahl à moins de prendre certaines précautions ?

***16-7.** Expliquez brièvement dans quel cas la molarité d'une solution d'hydroxyde de sodium n'est

apparemment pas affectée par l'absorption de dioxyde de carbone.

16-8. Comment prépareriez-vous 500 mL de
(a) H_2SO_4 0,200 M à partir d'un réactif qui a une masse volumique de 1,1539 g/mL et une fraction massique de 21,8% en H_2SO_4 ?
(b) NaOH 0,250 M à partir du solide ?
(c) Na_2CO_3 0,07500 M à partir du solide pur ?

***16-9.** Comment prépareriez-vous 2,00 L de
(a) KOH 0,10 M à partir du solide ?
(b) $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ 0,010 M à partir du solide ?
(c) HCl 0,150 M à partir d'un réactif qui a une masse volumique de 1,0579 g/mL et une fraction massique de 11,50% en HCl ?

16-10. L'étalonnage d'une solution d'hydroxyde de sodium par de l'hydrogénophtalate de potassium (KHP) a donné les résultats suivants.

masse de KHP/g	0,7987	0,8365	0,8104	0,8039
volume de NaOH/mL	38,29	39,96	38,51	38,29

Calculez
(a) la molarité moyenne de la base.
(b) l'écart-type et le coefficient de variation des données.
(c) l'amplitude des données.

***16-11.** Pour déterminer la molarité de l'acide perchlorique, on l'a titré par du carbonate de sodium étalon primaire (CO_2 produit) avec les résultats suivants :

masse de Na_2CO_3/g	0,2068	0,1997	0,2245	0,2137
volume de $HClO_4$/mL	36,31	35,11	39,00	37,54

(a) Calculez la molarité moyenne de l'acide.
(b) Calculez l'écart-type et le coefficient de variation des résultats.
(c) Utilisez la statistique pour décider s'il faut écarter le résultat excentrique.

16-12. Si 1,000 L de NaOH 0,1500 M n'a pas été protégé de l'air après son étalonnage et qu'il a absorbé 11,2 mmol de CO_2, quelle est sa nouvelle molarité si on le titre par une solution étalon de HCl en présence de
(a) phénolphtaléine ?
(b) vert de bromocrésol ?

***16-13.** Une solution de NaOH était 0,1019 M immédiatement après son étalonnage. On a laissé exactement 500,0 mL de ce réactif exposé à l'air pendant plusieurs jours et il a absorbé 0,652 g de CO_2. Calculez l'erreur relative de carbonatation lors du dosage de l'acide acétique par cette solution si les titrages sont effectués en présence de phénolphtaléine.

16-14. Calculez la concentration molaire d'une solution de HCl dilué si
(a) un échantillon de 50,00 mL a fourni 0,5902 g de AgCl.
(b) le titrage de 25,00 mL de $Ba(OH)_2$ 0,03970 M a requis 17,93 mL d'acide.
(c) le titrage de 0,2459 g de Na_2CO_3 étalon primaire a requis 36,52 mL d'acide (produits : CO_2 et H_2O).

***16-15.** Calculez la molarité d'une solution diluée de $Ba(OH)_2$ si
(a) 50,0 mL de solution a fourni 0,1791 g de $BaSO_4$.
(b) le titrage de 0,4512 g d'hydrogénophtalate de potassium (KHP) étalon primaire a requis 26,46 mL de base.
(c) l'addition de 50,00 mL de base à 0,3912 g d'acide benzoïque a nécessité 4,67 mL pour le dosage en retour par HCl 0,05317 M.

16-16. Calculez l'ordre de grandeur des masses d'échantillons des étalons primaires indiqués si on désire utiliser entre 35 et 45 mL de titrant :
(a) $HClO_4$ 0,175 M titré par Na_2CO_3 (CO_2 produit).
(b) HCl 0,085 M titré par $Na_2C_2O_4$:

$$Na_2C_2O_4 \rightarrow Na_2CO_3 + CO$$
$$CO_3^{2-} + 2H^+ \rightarrow H_2O + CO_2$$

(c) NaOH 0,150 M titré par l'acide benzoïque.
(d) $Ba(OH)_2$ 0,050 M titré par $KH(IO_3)_2$.
(e) $HClO_4$ 0,075 M titré par TRIS.
(f) H_2SO_4 0,050 M titré par $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$. Réaction :

$$B_4O_7^{2-} + 2H_3O^+ + 3H_2O \rightarrow 4H_3BO_3$$

***16-17.** Calculez l'écart-type absolu sur le calcul de la molarité d'une solution de HCl 0,0200 M si cet acide a été étalonné par les masses calculées dans l'exemple 16-1 pour (a) TRIS, (b) Na_2CO_3 et (c) $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$. Admettez que l'écart-type absolu sur la mesure de la masse est de 0,0001 g et que cette mesure limite la précision de la molarité calculée.

16-18. (a) Comparez les masses d'hydrogénophtalate de potassium (204,22 g/mol), d'hydrogénoïodate de potassium (389,91 g/mol) et d'acide benzoïque (122,12 g/mol) nécessaires pour étalonner 30,00 mL de NaOH 0,0400 M.
(b) Que vaut l'écart-type sur la molarité de la base si l'écart-type sur la mesure de la masse dans (a) vaut 0,002 g et que cette incertitude limite la précision ?

***16-19.** Un échantillon de 50,00 mL de vin blanc de table a requis 24,57 mL de NaOH 0,03291 M jusqu'au point de fin de titrage de la phénolphtaléine. Exprimez l'acidité du vin en grammes d'acide tartrique ($H_2C_4H_4O_6$, 150,09 g/mol) par 100 mL. (On admet que les deux hydrogènes de l'acide sont titrés.)

16-20. Un échantillon de 25,00 mL de vinaigre a été dilué jusqu'à 250 mL dans un ballon jaugé. Le titrage d'échantillons de 50,00 mL de la solution diluée

a requis une moyenne de 35,23 mL de NaOH 0,08960 M. Exprimez l'acidité du vinaigre en termes du pourcentage (*m/v*) d'acide acétique.

***16-21.** Le titrage d'un échantillon de 0,7513 g de $Na_2B_4O_7$ impur a requis 30,79 mL de HCl 0,1129 M (voir problème 16-16(f) pour la réaction). Exprimez les résultats de cette analyse en termes de fraction massique en

(a) $Na_2B_4O_7$
(b) $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$
(c) B_2O_3
(d) B

16-22. Un échantillon de 0,6915 g d'oxyde de mercure(II) impur a été dissous dans une solution contenant un excès non mesuré d'iodure de potassium. Réaction :

$$HgO(s) + 4I^- + H_2O \rightarrow HgI_4^{2-} + 2OH^-$$

Calculez le pourcentage de HgO dans l'échantillon si le titrage de l'hydroxyde libéré a requis 40,39 mL de HCl 0,1092 M.

***16-23.** La teneur en formaldéhyde d'une préparation de pesticide a été déterminée en transférant 0,2985 g de l'échantillon liquide dans un récipient contenant 50,00 mL de NaOH 0,0959 M et 50,00 mL de H_2O_2 à 3%. Lors du chauffage, la réaction suivante s'est produite :

$$OH^- + HCHO + H_2O_2 \rightarrow HCOO^- + 2H_2O$$

Après refroidissement, l'excès de base a été titré par 22,71 mL de H_2SO_4 0,05370 M. Calculez le pourcentage de HCHO (30,026 g/mol) dans l'échantillon.

16-24. L'acide benzoïque extrait de 97,2 g de ketchup a été titré par 12,91 mL de NaOH 0,0501 M. Exprimez les résultats de cette analyse en terme de fraction massique en benzoate de sodium (144,10 g/mol).

***16-25.** L'ingrédient actif du Antabuse, un médicament utilisé pour le traitement de l'alcoolisme chronique, est le disulfure de tétraéthylthiuram,

(296,54 g/mol). Le soufre contenu dans un échantillon de 0,4169 g d'une préparation de Antabuse a été oxydé en SO_2 qui a été absorbé par H_2O_2 pour donner H_2SO_4. L'acide a été titré par 19,25 mL de base 0,04216 M. Calculez le pourcentage d'ingrédient actif dans la préparation.

16-26. Un échantillon de 25,00 mL d'un liquide de nettoyage ménager a été dilué jusqu'à 250,0 mL dans un ballon jaugé. Une prise de 50,00 mL de cette solution a requis 41,27 mL de HCl 0,1943 M pour atteindre le point de fin de titrage du vert de bromocrésol. Calculez le pourcentage masse/volume de NH_3 dans l'échantillon. (On admet que toute l'alcalinité résulte de l'ammoniac.)

***16-27.** Un échantillon de 0,1401 g de carbonate purifié a été dissous dans 50,00 mL de HCl 0,1140 M et porté à l'ébullition pour éliminer CO_2. Le dosage en retour du HCl en excès a requis 24,21 mL de NaOH 0,09802 M. Identifiez le carbonate.

16-28. Une solution diluée d'un acide faible inconnu a été titrée par 28,62 mL de NaOH 0,1084 M pour atteindre le point de fin de titrage de la phénolphtaléine. La solution titrée a été évaporée à sec. Calculez la masse équivalente de l'acide si on a trouvé que le sel de sodium pesait 0,2110 g.

***16-29.** On a fait barboter un échantillon de 3,00 L d'air urbain à travers une solution contenant 50,0 mL de $Ba(OH)_2$ 0,0116 M, ce qui a provoqué la précipitation du CO_2 sous forme de $BaCO_3$. L'excès de base a été titré en retour par 23,6 mL de HCl 0,0108 M jusqu'au point de fin de titrage de la phénolphtaléine. Calculez la teneur en CO_2 dans l'air en ppm (c'est-à-dire en mL de $CO_2/10^6$ mL d'air) ; utilisez 1,98 g/L pour la masse volumique de CO_2.

16-30. On a fait barboter de l'air à travers un piège contenant 75 mL de H_2O_2 à 1% avec un débit de 30,0 L/min ($SO_2 + H_2O_2 \rightarrow H_2SO_4$). Après 10 minutes, le H_2SO_4 a été titré par 11,70 mL de NaOH 0,00197 M. Calculez la teneur en SO_2 en ppm (c'est-à-dire en mL de $SO_2/10^6$ mL d'air) si la masse volumique de SO_2 vaut 0,00285 g/mL.

***16-31.** La décomposition de 0,1417 g d'un composé contenant du phosphore dans un mélange de HNO_3 et H_2SO_4 a produit CO_2, H_2O et H_3PO_4. Après addition de molybdate d'ammonium, on a obtenu un solide dont la composition est $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$ (1876,3 g/mol). Ce précipité a été filtré, lavé et dissous dans 50,00 mL de NaOH 0,2000 M :

$$(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3(s) + 26OH^- \rightarrow HPO_4^{2-} + 12MoO_4^{2-} + 14H_2O + 3NH_3(g)$$

Après avoir fait bouillir la solution pour éliminer le NH_3, l'excès de NaOH a été titré par 14,17 mL de HCl 0,1741 M jusqu'au point de fin de titrage de la phénolphtaléine. Calculez le pourcentage de phosphore dans l'échantillon.

16-32. On a fait bouillir à reflux un échantillon de 0,9471 g contenant du diméthylphtalate, $C_6H_4(COOCH_3)_2$ (194,19 g/mol), et des espèces non réactives avec 50,00 mL de NaOH 0,1215 M pour hydrolyser les groupements ester (on appelle ce procédé une *saponification)*.

$$C_6H_4(COOCH_3)_2 + 2OH^- \rightarrow C_6H_4(COO)_2^{2-} + 2CH_3OH$$

À la fin de la réaction, l'excès de NaOH a été titré en retour par 24,27 mL de HCl 0,1644 M. Calculez le pourcentage de diméthylphtalate dans l'échantillon.

***16-33.** La néohétramine, $C_{16}H_{21}ON_4$ (285,37 g/mol), est un antihistaminique courant. Un échantillon de 0,1247 g contenant ce composé a été analysé par la méthode de Kjeldahl. L'ammoniac produit a été recueilli dans H_3BO_3 ; le $H_2BO_3^-$ résultant a été titré par 26,13 mL de HCl 0,01477 M. Calculez le pourcentage de néohétramine dans l'échantillon.

16-34. L'*Index Merck* indique qu'on peut administrer 10 mg de guanidine, CH_5N_3, par kilogramme de poids corporel dans le traitement de la myasthénie. L'azote contenu dans un échantillon de 4 comprimés qui pesait au total 7,50 g a été transformé en ammoniac par une décomposition de Kjeldahl suivie d'une distillation dans 100,0 mL de HCl 0,1750 M. On a terminé l'analyse en titrant l'excès d'acide par 11,37 mL de NaOH 0,1080 M. Combien de ces comprimés représentent une dose correcte pour un patient qui pèse (a) 48, (b) 72 et (c) 132 kg ?

***16-35.** Un échantillon de 0,917 g de thon en boite a été analysé par la méthode de Kjeldahl. Il a fallu 20,59 mL de HCl 0,1249 M pour titrer l'ammoniac libéré. Calculez le pourcentage d'azote dans l'échantillon.

16-36. Calculez la masse (en grammes) de protéines dans une boite de thon de 6,50 onces dans le problème 16-35 (1 once = 28,3 g).

***16-37.** Un échantillon de 0,5843 g d'engrais a été analysé pour sa teneur en N par la méthode de Kjeldahl, le NH_3 libéré étant recueilli dans 50,00 mL de HCl 0,1062 M. L'excès d'acide a nécessité un titrage en retour par 11,89 mL de NaOH 0,0925 M. Exprimez les résultats de cette analyse en pourcentage en

*(a) N
(b) urée, H_2NCONH_2
*(c) $(NH_4)_2SO_4$
(d) $(NH_4)_3PO_4$

16-38. Un échantillon de 0,9325 g de farine de blé a été analysé par la méthode de Kjeldahl. L'ammoniac formé a été distillé dans 50,00 mL de HCl 0,05063 M ; il a fallu 7,73 mL de NaOH 0,04829 M pour le titrage en retour. Calculez le pourcentage de protéine dans la farine.

***16-39.** Un échantillon de 1,219 g contenant $(NH_4)_2SO_4$, NH_4NO_3 et des espèces inertes a été dilué jusqu'à 200 mL dans un ballon jaugé. Un prise de 50,00 mL a été rendue basique par addition de base forte, et le NH_3 libéré a été distillé dans 30,00 mL de HCl 0,08421 M. L'excès de HCl a requis 10,17 mL de NaOH 0,08802 M. Une prise de 25,00 mL de l'échantillon a été rendue basique après addition d'alliage de Devarda, et le NO_3^- a été réduit en NH_3. Le NH_3 provenant de NH_4^+ et de NO_3^- a été distillé dans 30,00 mL d'acide étalon et titré en retour par 14,16 mL de base. Calculez les pourcentages de $(NH_4)_2SO_4$ et de NH_4NO_3 dans l'échantillon.

16-40. Un échantillon de 1,217 g de KOH commercial contaminé par K_2CO_3 a été dissous dans l'eau et la solution résultante a été diluée jusqu'à 500,0 mL. Une prise de 50,00 mL de cette solution a été traitée par 40,00 mL de HCl 0,05304 M et portée à l'ébullition pour chasser le CO_2. L'excès d'acide a consommé 4,74 mL de NaOH 0,04983 M (phénolphtaléine). Un excès de $BaCl_2$ neutre a été ajouté à une autre prise de 50,00 mL pour précipiter le carbonate sous forme de $BaCO_3$. La solution a ensuite été titrée par 28,56 mL d'acide jusqu'au point de fin de titrage de la phénolphtaléine. Calculez le pourcentage de KOH, K_2CO_3 et H_2O dans l'échantillon, en admettant que ces composés sont les seuls présents.

***16-41.** Un échantillon de 0,5000 g contenant $NaHCO_3$, Na_2CO_3 et H_2O a été dissous et dilué jusqu'à 250,0 mL. Une prise de 25,00 mL a été portée à l'ébullition avec 50,00 mL de HCl 0,01255 M. Après refroidissement, l'excès d'acide dans la solution a nécessité 2,34 mL de NaOH 0,01063 M jusqu'au point de fin de titrage de la phénolphtaléine. Une deuxième prise de 25,00 mL a ensuite été traitée par un excès de $BaCl_2$ et 25,00 mL de la base. La précipitation de tout le carbonate en a résulté, et le titrage de l'excès de base a requis 7,63 mL de HCl. Calculez la composition du mélange.

16-42. Calculez le volume de HCl 0,06122 M nécessaire pour titrer

(a) 20,00 mL de Na_3PO_4 0,05555 M jusqu'au point de fin de titrage de la thymolphtaléine.
(b) 25,00 mL de Na_3PO_4 0,05555 M jusqu'au point de fin de titrage du vert de bromocrésol.
(c) 40,00 mL d'une solution 0,02102 M en Na_3PO_4 et 0,01655 M en Na_2HPO_4 jusqu'au point de fin de titrage du vert de bromocrésol.
(d) 20,00 mL d'une solution 0,02102 M en Na_3PO_4 et 0,01655 M en NaOH jusqu'au point de fin de titrage de la thymolphtaléine.

***16-43.** Calculez le volume de NaOH 0,07731 M nécessaire pour titrer

(a) 25,00 mL d'une solution 0,03000 M en HCl et 0,01000 M en H_3PO_4 jusqu'au point de fin de titrage du vert de bromocrésol.
(b) la solution (a) jusqu'au point de fin de titrage de la thymolphtaléine.
(c) 30,00 mL de NaH_2PO_4 0,06407 M jusqu'au point de fin de titrage de la thymolphtaléine.
(d) 25,00 mL d'une solution 0,02000 M en H_3PO_4 et 0,03000 M en NaH_2PO_4 jusqu'au point de fin de titrage de la thymolphtaléine.

16-44. Une série de solutions contenant NaOH, Na_3AsO_4 et Na_2HAsO_4, seuls ou en combinaison compatible, ont été titrées par HCl 0,08601 M. Les volumes d'acide nécessaires pour titrer des prises de 25,00 mL de chaque solution jusqu'au point de fin de titrage (1) de la phénolphtaléine et (2) du vert de bromocrésol sont donnés dans le tableau suivant. Utilisez ces informations pour déduire la composition des solutions. En outre, calculez la concentration de chaque soluté en milligrammes par millilitre de solution.

	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)
(1)	0,00	21,00	19,80	18,04	16,00
(2)	18,15	28,15	39,61	18,03	37,37

***16-45.** Une série de solutions contenant NaOH, Na_2CO_3 et $NaHCO_3$, seuls ou en combinaison compatible, ont été titrées par HCl 0,1202 M. Les volumes d'acide nécessaires pour titrer des prises de 25,00 mL de chaque solution jusqu'au point de fin de titrage (1) de la phénolphtaléine et (2) du vert de bromocrésol sont donnés dans le tableau suivant. Utilisez ces informations pour déduire la composition des solutions. En outre, calculez la concentration de chaque soluté en milligrammes par millilitre de solution.

	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)
(1)	22,42	15,67	29,64	16,12	0,00
(2)	22,44	42,13	36,42	32,23	33,33

16-46. Définissez la masse équivalente (a) d'un acide et (b) d'une base.

***16-47.** Calculez la masse équivalente du dihydrate d'acide oxalique ($H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, 126,1 g/mol) lorsqu'il est titré jusqu'au point de fin de titrage (a) du vert de bromocrésol et (b) de la phénolphtaléine.

16-48. À l'aide d'une pipette, on a transféré un échantillon de 10,00 mL de vinaigre (acide acétique, CH_3COOH) dans une fiole, on a y ajouté deux gouttes d'indicateur phénophtaléine, et on a titré l'acide avec du NaOH 0,1008 M.

(a) S'il a fallu 45,62 mL de base pour le titrage, que valait la concentration molaire de l'acide acétique dans l'échantillon ?

(b) Si la masse volumique de la solution d'acide acétique prélevée valait 1,004 g/mL, quel était le pourcentage d'acide acétique dans l'échantillon ?

16-49. Problème-défi.

(a) Pourquoi n'utilise-t-on les indicateurs que sous forme de solutions diluées ?

(b) Supposez qu'on utilise du rouge de méthyle 0,1% (masse molaire 269 g/mol) comme indicateur de titrage pour déterminer la capacité de neutralisation d'acide d'un lac de l'Ohio. On ajoute cinq gouttes (0,25 mL) d'une solution de rouge de méthyle à un échantillon de 100 mL d'eau et on a besoin de 4,74 mL d'acide chlorhydrique 0,01072 M pour amener l'indicateur à mi-chemin de son domaine de virage. En supposant qu'il n'y a pas d'erreur d'indicateur, quelle est la capacité de neutralisation d'acide du lac, exprimée en milligrammes d'hydrogénocarbonate de calcium par litre d'échantillon ?

(c) Si l'indicateur était au départ sous sa forme acide, quelle est l'erreur d'indicateur exprimée en pourcentage de la capacité de neutralisation d'acide ?

(d) Quelle est la valeur correcte de la détermination de la capacité de neutralisation d'acide ?

(e) Citez quatre espèces autres que le carbonate ou l'hydrogénocarbonate qui peuvent contribuer à la capacité de neutralisation d'acide.

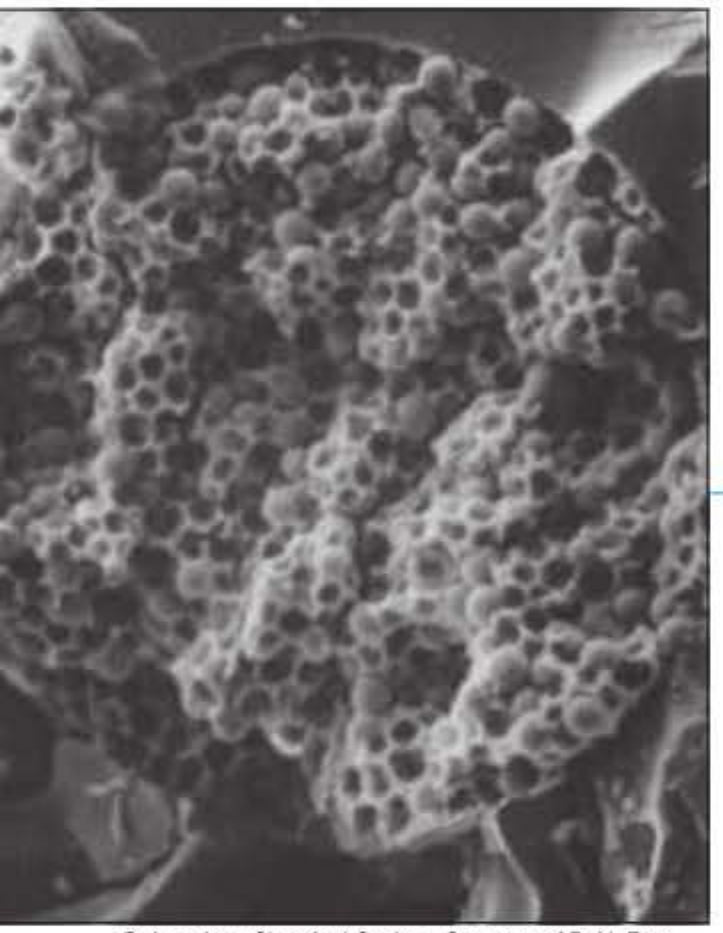
(f) On suppose généralement que les espèces autres que le carbonate ou l'hydrogénocarbonate ne contribuent pas de manière appréciable à la capacité de neutralisation d'acide. Suggérez des situations dans lesquelles cette hypothèse ne serait pas valable.

(g) La matière particulaire peut apporter une contribution appréciable à la capacité de neutralisation d'acide. Expliquez comment vous pourriez traiter ce problème.

(h) Expliquez comment vous pourriez déterminer séparément la contribution à la capacité de neutralisation d'acide due à la matière particulaire et celle due aux espèces solubles.

CHAPITRE 17

Réactions et titrages par complexation et par précipitation

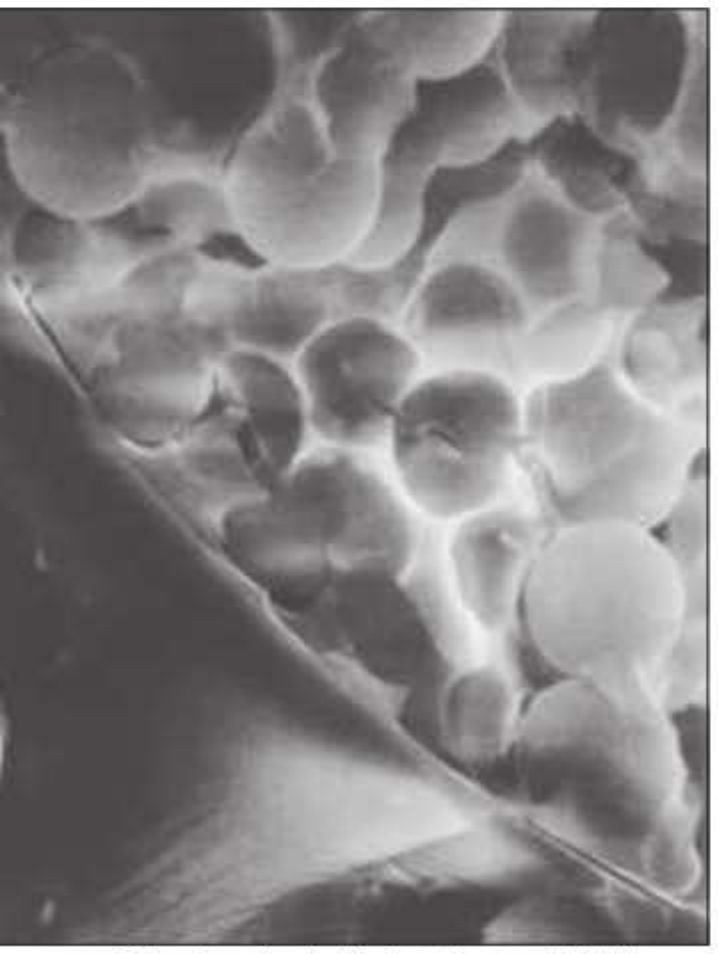


© American Chemical Society. Courtesy of R. N. Zare, Stanford University, Chemistry Dept.

Les réactions de complexation et de précipitation sont importantes dans de nombreux domaines scientifiques et de la vie quotidienne comme l'illustre ce chapitre. La photographie noir et blanc est un de ces domaines. Bien que la photographie numérique soit devenue prédominante sur le marché, la photographie argentique est encore importante dans de nombreuses applications. On voit ici des microphotographies qui sont des agrandissements × 1300 (haut) et × 4900 (bas) d'une colonne de chromatographie capillaire. Un film noir et blanc est constitué d'une émulsion d'AgBr finement divisé déposée sur une bandelette de polymère. L'exposition à la lumière du microscope électronique à balayage induit la réduction de quelques ions Ag^+ en atomes Ag et l'oxydation simultanée d'ions Br^- en atomes Br. Ces atomes restent dans le réseau cristallin de AgBr sous forme de défauts invisibles qu'on appelle image latente. Le développement réduit beaucoup plus d'ions Ag^+ en atomes Ag dans les granules de AgBr qui contiennent des atomes de Ag de l'image latente initiale. Le développement produit une image négative visible où les régions sombres d'atomes Ag représentent des aires où la lumière a impressionné le film. L'étape de fixation élimine le AgBr non exposé en formant le complexe extrêmement stable de thiosulfate d'argent $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$ et il ne reste que l'argent métallique noir du négatif.

$$AgBr(s) + 2S_2O_3^{2-}(aq) \rightarrow [Ag(S_2O_3)_2]^{3-}(aq) + Br^-(aq)$$

Après la fixation du négatif, on produit une image positive en projetant de la lumière à travers le négatif sur du papier photographique. (M. T. Dulay, R. P. Kulkarni et R. N. Zare, *Anal. Chem.*, **1998**, *70*, 5103, **DOI**: 10.1021/ac9806456. © *American Chemical Society*. Accord de R. N. Zare, Université de Stanford).



© American Chemical Society. Courtesy of R. N. Zare, Stanford University, Chemistry Dept.

Les réactions de complexation sont largement employées en chimie analytique. Une des premières utilisations de ces réactions consistait à titrer des cations, un sujet majeur de ce chapitre. De plus, de nombreux complexes sont colorés ou absorbent les ultraviolets ; la formation de ces complexes est souvent à la base de dosages spectrophotométriques (voir chapitre 26). Certains complexes sont très peu solubles et peuvent être utilisés en analyse gravimétrique (voir chapitre 12) ou pour des titrages par précipitation comme on le voit dans ce chapitre. Les complexes s'utilisent aussi énormément pour faire passer des cations d'un solvant à un autre ou pour dissoudre des précipités insolubles. Les réactifs complexants les plus utilisés sont des composés organiques possédant plusieurs groupements donneurs de paires d'électrons susceptibles de former plusieurs liaisons covalentes avec des ions métalliques. On utilise également des réactifs complexants inorganiques pour contrôler la solubilité, synthétiser des espèces colorées ou former des précipités.

17A FORMATION DES COMPLEXES

La plupart des ions métalliques réagissent avec des donneurs de paires d'électrons pour former des composés de coordination ou complexes. Le donneur, **ligand** ou **coordinat**, doit posséder au moins une paire d'électrons non liants disponible pour former la liaison.

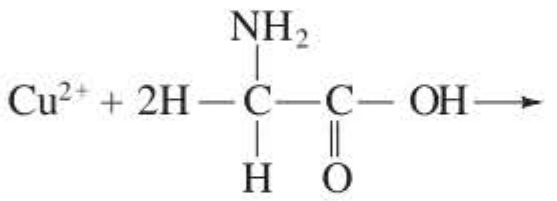
L'eau, l'ammoniac et les ions halogénure sont des ligands inorganiques courants. En fait, la plupart des ions métalliques en solution aqueuse sont sous forme de complexes *aquo*. Par exemple, en solution aqueuse, le cuivre(II) se complexe facilement avec des molécules d'eau pour former des espèces telles que $Cu(H_2O)_4^{2+}$. Dans les équations chimiques, on simplifie souvent ces complexes en écrivant l'ion métallique comme si c'était du Cu^{2+} non complexé. Toutefois, n'oubliez pas que, en solution aqueuse, la plupart des ions métalliques sont réellement sous forme de complexes *aquo*.

Un **ligand** (ou **coordinat**) est un ion ou une molécule qui forme une liaison covalente avec un cation ou un atome métallique en fournissant une paire d'électrons qui est mise en commun entre le ligand et le métal.

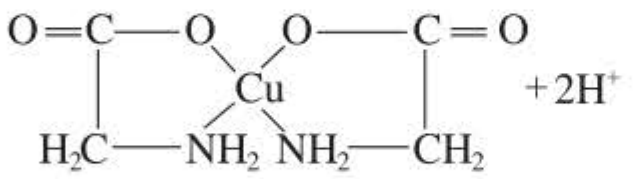
Le nombre de liaisons covalentes qu'un cation peut former avec des donneurs d'électrons est son **nombre de coordination**. Les valeurs les plus courantes des nombres de coordination sont 2, 4 et 6. Les espèces formées par coordination peuvent être électriquement positives, neutres ou négatives. Par exemple, le cuivre(II), qui a un nombre de coordination de 4, forme un complexe cationique avec l'ammoniac, $Cu(NH_3)_4^{2+}$, un complexe neutre avec la glycine, $Cu(NH_2CH_2COO)_2$, et un complexe anionique avec l'ion chlorure, $CuCl_4^{2-}$.

Les titrages basés sur la formation de complexes, parfois appelés **titrages complexométriques**, sont employés depuis plus d'un siècle. Le développement vraiment remarquable de leur utilisation analytique, basée sur une catégorie particulière de composés de coordination appelés des **chélates**, a commencé dans les années 40. Un chélate se forme lorsqu'un ion métallique se lie par coordination à au moins deux groupements donneurs appartenant à un seul ligand pour former un hétérocycle à cinq ou six atomes. Le complexe du cuivre avec la glycine, mentionné dans le paragraphe précédent, en est un exemple. Dans ce complexe, le cuivre se lie à la fois à l'oxygène du groupement carboxyle et à l'azote du groupement amine.

Le mot **chélate** (prononcez « *kélate* ») est dérivé d'un mot grec signifiant « pince ».



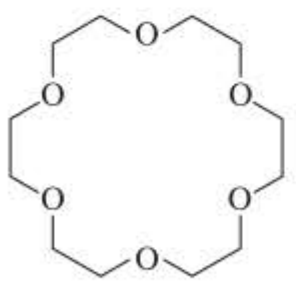
Glycine



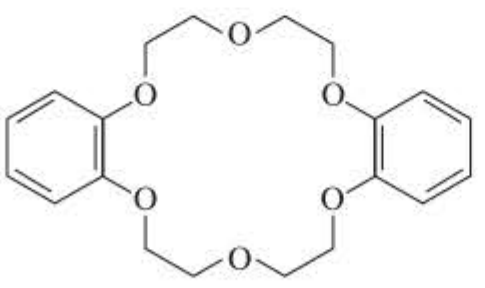
Complexe de Cu^{2+} avec la glycine

Un ligand qui possède un seul groupement donneur d'électrons, comme l'ammoniac, est dit **monodenté** (qui a une seule dent), alors qu'un ligand tel que la glycine, qui possède deux groupements disponibles pour former des liaisons covalentes, est dit **bidenté**. Il existe également des agents chélatants tridentés, tétradentés, pentadentés et hexadentés.

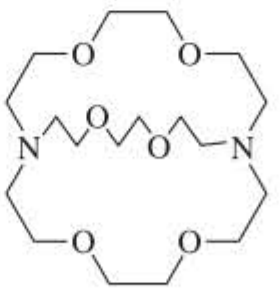
Bidenté, **polydenté**, dérivés du mot latin *dentatus*, signifient « qui a deux dents », « qui a plusieurs dents ».



18-couronne-6



dibenzo-18-couronne-6



cryptand 2,2,2

Éthers couronnes et cryptands.

Il se forme un autre type important de complexes, appelés **macrocycles**, entre des ions métalliques et des composés organiques cycliques. Ces molécules contiennent au moins neuf atomes par cycle et comprennent au moins trois hétéroatomes, généralement de l'oxygène, de l'azote ou du soufre. Des éthers couronnes tels que le 18-couronne-6 et le dibenzo-18-couronne-6 sont des macrocycles organiques. Certains composés macrocycliques forment des cavités tridimensionnelles qui peuvent s'adapter exactement à la taille d'ions métalliques. Les ligands appelés **cryptands** en sont des exemples. La

Modèle moléculaire du 18-couronne-6. Cet éther couronne peut former des complexes stables avec les ions des métaux alcalins. Les constantes de formation des complexes de Na^+, K^+ et Rb^+ sont de l'ordre de 10^5 à 10^6.

sélectivité est relativement importante à cause de la taille et de la forme du cycle ou de la cavité par rapport à celles de l'ion métallique, bien que la nature des hétéroatomes et leurs densités électroniques, la compatibilité des atomes donneurs avec l'ion métallique et plusieurs autres facteurs jouent aussi un rôle important.

17A-1 Les équilibres de complexation

La **sélectivité** d'un ligand pour un ion métallique par rapport à un autre est liée à la stabilité des complexes formés. Plus la constante de formation du complexe métal-ligand est élevée, meilleure est la sélectivité du ligand pour le métal par rapport à des complexes similaires formés avec d'autres métaux.

Les réactions de complexation mettent en jeu un ion métallique M qui réagit avec un ligand L pour former un complexe ML, comme le montre l'équation 17-1 :

$$M + L \rightleftharpoons ML \tag{17-1}$$

où l'on a omis les charges des ions pour généraliser. La réaction de complexation se déroule en étapes et la réaction ci-dessus est souvent suivie de réactions supplémentaires :

$$ML + L \rightleftharpoons ML_2 \tag{17-2}$$

$$ML_2 + L \rightleftharpoons ML_3 \tag{17-3}$$

$$\vdots \qquad\qquad \vdots$$

$$ML_{n-1} + L \rightleftharpoons ML_n \tag{17-4}$$

Les ligands monodentés s'ajoutent toujours en une série d'étapes comme on le montre ci-dessus. Pour les ligands polydentés, on peut atteindre le nombre de coordination maximal du cation avec un seul ligand ou peu de ligands. Par exemple, avec un nombre de coordination maximal de 4, le cuivre(II) peut former avec l'ammoniac les complexes $Cu(NH_3)^{2+}$, $Cu(NH_3)_2^{2+}$, $Cu(NH_3)_3^{2+}$ et $Cu(NH_3)_4^{2+}$. Avec le ligand bidenté glycine (gly), les seuls complexes qui se forment sont $Cu(gly)^+$ et $Cu(gly)_2$.

Les constantes d'équilibre des réactions de complexation s'écrivent comme les constantes de formation qui ont été exposées dans le chapitre 9. Ainsi, chacune des réactions 17-1 à 17-4 est associée à une des constantes de formation successives K_1 à K_4. Par exemple, $K_1 = [ML]/[M][L]$, $K_2 = [ML_2]/[ML][L]$, etc. On peut également écrire l'équilibre comme la somme d'étapes individuelles qui ont chacune une constante de formation globale symbolisée par β_n. C'est pourquoi

$$M + L \rightleftharpoons ML \qquad \beta_1 = \frac{[ML]}{[M]\,[L]} = K_1 \tag{17-5}$$

$$M + 2L \rightleftharpoons ML_2 \qquad \beta_2 = \frac{[ML_2]}{[M]\,[L]^2} = K_1K_2 \tag{17-6}$$

$$M + 3L \rightleftharpoons ML_3 \qquad \beta_3 = \frac{[ML_3]}{[M]\,[L]^3} = K_1K_2K_3 \tag{17-7}$$

$$\vdots \qquad\qquad \vdots$$

$$M + nL \rightleftharpoons ML_n \qquad \beta_n = \frac{[ML_n]}{[M]\,[L]^n} = K_1K_2 \cdots K_n \tag{17-8}$$

Sauf pour la première étape, les constantes de formation globales sont les produits des constantes de formation successives des étapes individuelles conduisant au produit.

Pour une espèce donnée comme le métal libre M, on peut calculer une valeur de alpha qui est la fraction de la concentration totale en métal existant sous cette forme. Ainsi, α_M est la fraction de métal total présent à l'équilibre sous forme de métal libre, α_{ML} est la fraction présente sous forme ML, etc. Comme on l'établit dans l'encadré 17-1, les valeurs de alpha sont données par

$$\alpha_M = \frac{1}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \beta_3[L]^3 + \cdots + \beta_n[L]^n} \quad (17\text{-}9)$$

$$\alpha_{ML} = \frac{\beta_1[L]}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \beta_3[L]^3 + \cdots + \beta_n[L]^n} \quad (17\text{-}10)$$

$$\alpha_{ML_2} = \frac{\beta_2[L]^2}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \beta_3[L]^3 + \cdots + \beta_n[L]^n} \quad (17\text{-}11)$$

$$\alpha_{ML_n} = \frac{\beta_n[L]^n}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \beta_3[L]^3 + \cdots + \beta_n[L]^n} \quad (17\text{-}12)$$

ENCADRÉ 17-1

Calcul des valeurs de alpha pour des complexes métalliques

On peut établir les valeurs de alpha pour des complexes métal-ligand de la même manière que pour les acides polyfonctionnels dans le paragraphe 15H. Les valeurs de alpha sont définies par

$$\alpha_M = \frac{[M]}{c_M} \qquad \alpha_{ML_2} = \frac{[ML_2]}{c_M}$$

$$\alpha_{ML} = \frac{[ML]}{c_M} \qquad \alpha_{ML_n} = \frac{[ML_n]}{c_M}$$

La concentration totale en métal c_M peut s'écrire

$$c_M = [M] + [ML] + [ML_2] + \cdots + [ML_n]$$

À l'aide des constantes de formation globales (voir les équations 17-5 à 17-8), on peut exprimer les concentrations des complexes en termes de la concentration [M] en métal libre, pour donner

$$c_M = [M] + \beta_1[M][L] + \beta_2[M][L]^2 + \cdots + \beta_n[M][L]^n$$

$$= [M]\{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \cdots + \beta_n[L]^n\}$$

On peut maintenant trouver α_M

$$\alpha_M = \frac{[M]}{c_M} = \frac{[M]}{[M] + \beta_1[M][L] + \beta_2[M][L]^2 + \cdots + \beta_n[M][L]^n}$$

$$= \frac{1}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \beta_3[L]^3 + \cdots + \beta_n[L]^n}$$

Notez que la forme de droite est l'équation 17-9. On peut trouver α_{ML} à partir de

$$\alpha_{ML} = \frac{[ML]}{c_M} = \frac{\beta_1[M][L]}{[M] + \beta_1[M][L] + \beta_2[M][L]^2 + \cdots + \beta_n[M][L]^n}$$

$$= \frac{\beta_1[L]}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \beta_3[L]^3 + \cdots + \beta_n[L]^n}$$

Cette dernière forme est identique à l'équation 17-10. On peut trouver de la même manière les autres valeurs de alpha dans les équations 17-11 et 17-12.

Notez que ces expressions sont analogues aux expressions de α qu'on a écrites pour les acides et les bases polyfonctionnels, mais ces équations-ci sont écrites en termes d'équilibres de formation alors que celles des acides et des bases sont écrites en termes d'équilibres de dissociation. C'est pourquoi la variable principale est la concentration en ligand [L] au lieu de la concentration en ions hydronium. Les dénominateurs sont identiques pour chaque valeur de α. Les graphiques des valeurs de α en fonction de p[L] s'appellent des **diagrammes de distribution**.

Résumé de la feuille de calcul Dans le premier exercice du chapitre 9 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*, 2e éd., on calcule des valeurs de α pour les complexes Cu(II)/NH_3 et on les utilise pour tracer les graphiques des diagrammes de distribution. On calcule également les valeurs de α pour le système Cd(II)/Cl^-.

17A-2 La formation d'espèces insolubles

Dans les cas étudiés dans le paragraphe précédent, les complexes formés sont dissous dans la solution. Cependant, l'addition d'un ligand à un ion métallique peut conduire à une espèce insoluble, comme le précipité bien connu de nickel-diméthylglyoxime. Souvent, les complexes non chargés, intermédiaires dans le schéma de formations successives, peuvent être très peu solubles, alors que l'addition de molécules supplémentaires de ligand peut conduire à des espèces solubles. Par exemple, l'addition de Cl^- à Ag^+ conduit à du AgCl insoluble, mais l'addition d'un grand excès de Cl^- produit les espèces solubles $AgCl_2^-$, $AgCl_3^{2-}$ et $AgCl_4^{3-}$.

Contrairement aux équilibres de complexation, qui sont le plus souvent traités comme des réactions de formation, les équilibres de dissolution sont normalement traités comme des réactions de dissociation, comme on le voit dans le chapitre 9. En général, pour un sel très peu soluble M_xA_y dans une solution saturée, on peut écrire

$$M_xA_y(s) \rightleftharpoons xM^{y+}(aq) + yA^{x-}(aq) \qquad K_s = [M^{y+}]^x[A^{x-}]^y \tag{17-13}$$

où K_s est le produit de solubilité. Ainsi, pour BiI_3, le produit de solubilité s'écrit $K_s = [Bi^{3+}][I^-]^3$.

La formation de complexes solubles peut s'utiliser pour contrôler la concentration d'ions métalliques libres en solution et donc contrôler leur réactivité. Par exemple, on peut empêcher qu'un ion métallique précipite ou participe à une autre réaction en formant un complexe stable qui diminue la concentration en ions métalliques libres. Le contrôle de la solubilité par formation de complexe s'utilise aussi pour séparer un métal d'un autre. Si le ligand peut libérer des protons, comme dans le paragraphe suivant, on peut encore améliorer ce contrôle en combinant la complexation et le contrôle du pH.

17A-3 Les ligands qui peuvent libérer des protons

Les équilibres de complexation peuvent être compliqués par des réactions secondaires impliquant le métal ou le ligand. Ces réactions secondaires permettent d'exercer un contrôle supplémentaire sur les complexes qui se forment. Les métaux peuvent former des complexes avec des ligands autres que celui qu'on étudie. Si ces complexes sont stables, ils peuvent s'opposer à la complexation du ligand étudié. Les ligands peuvent également participer à des réactions secondaires, une des plus communes étant celle d'un ligand qui peut libérer ou capter des protons, donc un acide faible ou sa base conjuguée.

Complexation avec des ligands qui peuvent libérer des protons

Voyons la formation de complexes solubles entre le métal M et le ligand L, où L est la base conjuguée d'un polyacide et forme HL, H_2L… H_nL dont les charges ont été omises pour généraliser. L'addition d'acide à une solution contenant M et L réduit la

concentration en L libre susceptible de se complexer avec M, et réduit donc l'efficacité de L comme agent complexant (principe de Le Châtelier). Par exemple, les ions Fe^{3+} forment avec l'oxalate ($C_2O_4^{2-}$ symbolisé par ox^{2-}) les complexes $[Fe(ox)]^+$, $[Fe(ox)_2]^-$ et $[Fe(ox)_3]^{3-}$. L'oxalate peut fixer un proton pour former Hox^- et H_2ox. En solution basique, où l'oxalate est essentiellement sous forme ox^{2-} avant la complexation avec Fe^{3+}, les complexes Fe^{3+}/oxalate sont très stables. Toutefois, lors d'addition d'acide, un proton se fixe sur l'oxalate, ce qui cause la dissociation des complexes ferriques.

Pour un diacide tel que l'acide oxalique, la fraction totale d'espèces contenant de l'oxalate, quelle que soit sa forme, ox^{2-}, Hox^- et H_2ox, est donnée par une valeur de alpha (voir paragraphe 15H). Puisque

$$c_T = [H_2ox] + [Hox^-] + [ox^{2-}] \tag{17-14}$$

on peut écrire les valeurs de alpha α_0, α_1 et α_2

$$\alpha_0 = \frac{[H_2ox]}{c_T} = \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + K_{a1}[H^+] + K_{a1}K_{a2}} \tag{17-15}$$

$$\alpha_1 = \frac{[Hox^-]}{c_T} = \frac{K_{a1}[H^+]}{[H^+]^2 + K_{a1}[H^+] + K_{a1}K_{a2}} \tag{17-16}$$

$$\alpha_2 = \frac{[ox^{2-}]}{c_T} = \frac{K_{a1}K_{a2}}{[H^+]^2 + K_{a1}[H^+] + K_{a1}K_{a2}} \tag{17-17}$$

Puisqu'on souhaite connaître la concentration en oxalate libre, on recherche la plus grande valeur de α, dans ce cas α_2. D'après l'équation 17-17, on peut écrire

$$[ox^{2-}] = c_T\alpha_2 \tag{17-18}$$

Notez que, plus la solution devient acide, plus les deux premiers termes du dénominateur de l'équation 17-17 augmentent, et plus α_2 et la concentration en oxalate libre diminuent. Lorsque la solution est très basique, le dernier terme l'emporte, α_2 tend vers l'unité et $[ox^{2-}] \approx c_T$, ce qui indique que presque tout l'oxalate est sous la forme ox^{2-} en solution basique.

Constantes de formation conditionnelles

Pour tenir compte de l'effet du pH sur la concentration en ligand libre dans une réaction de complexation, il est utile d'introduire une **constante de formation conditionnelle** ou **effective**. Ces constantes d'équilibre dépendant du pH ne s'appliquent qu'à un seul pH. Par exemple, pour la réaction du Fe^{3+} avec l'oxalate, on peut écrire que la constante de formation K_1 du premier complexe vaut

$$K_1 = \frac{[Feox^+]}{[Fe^{3+}][ox^{2-}]} = \frac{[Feox^+]}{[Fe^{3+}]\alpha_2 c_T} \tag{17-19}$$

À un pH donné, α_2 est constant et on peut combiner K_1 et α_2 pour obtenir une nouvelle constante conditionnelle K_1' :

$$K_1' = \alpha_2 K_1 = \frac{[Feox^+]}{[Fe^{3+}]c_T} \tag{17-20}$$

L'utilisation des constantes conditionnelles simplifie beaucoup les calculs parce que c_T est souvent connu ou facilement calculé, alors que la concentration en ligand libre ne se détermine pas aussi facilement. On peut également écrire les constantes de formation globales, les valeurs de β, pour les complexes ($[Fe(ox)_2]^-$ et $[Fe(ox)_3]^{3-}$, sous forme de constantes conditionnelles.

Résumé de la feuille de calcul Les ligands qui peuvent libérer ou capter des protons sont étudiés dans le chapitre 9 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*, 2e éd., où l'on calcule des valeurs de α et des constantes de formation conditionnelles.

17B TITRAGES PAR DES RÉACTIFS COMPLEXANTS INORGANIQUES

Les réactions de complexation ont de nombreuses applications en chimie analytique. Une des premières, toujours largement utilisée, est le **titrage complexométrique**. Dans ces titrages, un ion métallique réagit avec un ligand adéquat pour former un complexe, et le point d'équivalence se détermine à l'aide d'un indicateur ou d'une méthode instrumentale appropriée. La formation de complexes inorganiques solubles ne s'utilise pas tellement pour les titrages, mais la formation de précipités, surtout avec le nitrate d'argent comme titrant, est à la base de nombreux dosages importants (voir paragraphe 17B-2).

17B-1 Les titrages complexométriques

En général, une courbe de titrage complexométrique est un graphique de pM = – log [M] en fonction du volume de titrant ajouté. Le plus souvent, dans les titrages complexométriques, le ligand est le titrant et l'ion métallique est l'analyte, bien que l'inverse se rencontre parfois. Comme on le verra plus loin, de nombreux titrages par précipitation utilisent l'ion métallique comme titrant. La plupart des ligands inorganiques simples sont monodentés, ce qui peut conduire à une faible stabilité du complexe et à des points de fin de titrage peu nets. Les ligands polydentés, particulièrement ceux qui ont quatre ou six groupements donneurs, possèdent deux avantages sur les monodentés en tant qu'agents titrants. D'abord, ils réagissent généralement d'une manière plus complète avec les cations et donnent donc des points de fin de titrage plus nets. De plus, ils réagissent habituellement avec les ions métalliques en une seule étape, alors que la formation de complexes avec les ligands monodentés implique usuellement la formation d'au moins deux espèces intermédiaires (voir les équations 17-1 à 17-4).

Les ligands tétradentés et hexadentés sont plus satisfaisants comme titrants que les ligands qui ont un plus petit nombre de groupements donneurs parce que leurs réactions avec les cations sont plus complètes et qu'ils ont tendance à ne former que des complexes 1:1.

L'avantage d'une réaction qui procède en une seule étape est illustré par les courbes de titrage de la **figure 17-1**. Chaque titrage se rapporte à une réaction qui a une constante d'équilibre globale de 10^{20}. La courbe *A* est calculée pour une réaction entre un ion métallique M qui a un nombre de coordination de 4 et un ligand tétradenté D pour former le complexe MD (pour plus de facilité, on a omis les charges des deux réactifs). La courbe *B* correspond à la réaction de M avec le ligand bidenté hypothétique B pour former MB_2 en deux étapes. La constante de formation relative à la première étape vaut 10^{12}

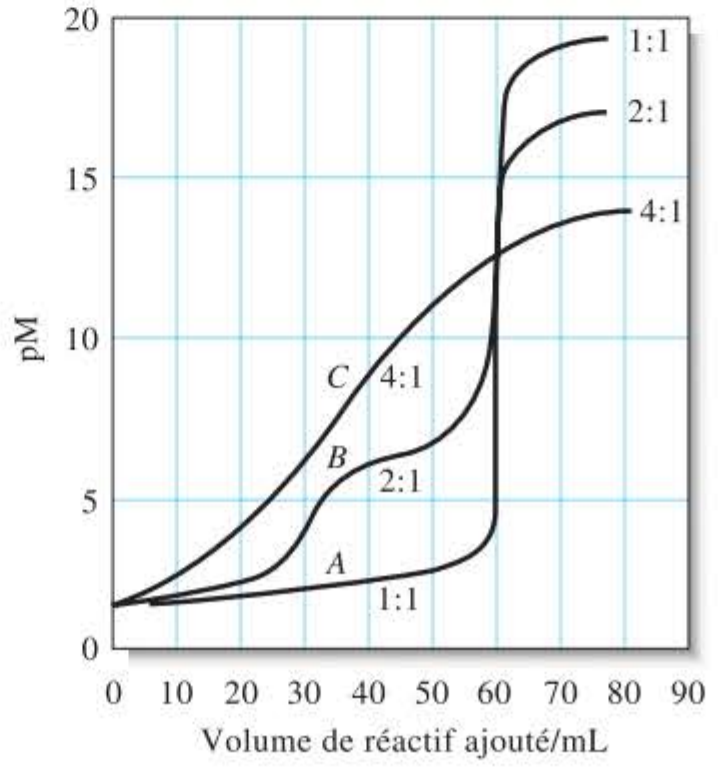


Figure 17-1 Courbes de titrages complexométriques. Titrage de 60,0 mL d'une solution qui est 0,020 M en métal M par (*A*) une solution 0,020 M du ligand tétradenté D pour former le produit MD, (*B*) une solution 0,040 M du ligand bidenté B pour former MB_2, et (*C*) une solution 0,080 M du ligand monodenté A pour former MA_4. La constante de formation globale de chaque produit vaut 10^{20}.

ENCADRÉ 17-2

Dosage du cyanure d'hydrogène dans des effluents de réacteurs d'acrylonitrile

L'acrylonitrile, $CH_2 = CH - C \equiv N$, est un produit chimique extrêmement important dans la production de polyacrylonitrile. Ce thermoplastique était étiré en fins fils et tissé pour obtenir des tissus synthétiques tels que Orlon, Acrilan et Creslan. Bien que les fibres acryliques ne soient plus produites aux États-Unis, on en fait encore dans de nombreux pays. Le cyanure d'hydrogène est une impureté dans les effluents des réacteurs qui transportent de l'acrylonitrile aqueux. Le cyanure se dose habituellement par titrage par $AgNO_3$. La réaction de titrage est

$$Ag^+ + 2CN^- \rightarrow Ag(CN)_2^-$$

Pour déterminer le point de fin de titrage, on mélange l'échantillon aqueux avec une solution basique d'iodure de potassium avant le titrage. Avant le point d'équivalence, le cyanure est en excès et tout le Ag^+ est complexé. Dès que tout le cyanure a réagi, le premier excès de Ag^+ induit l'apparition d'un trouble permanent dans la solution à cause de la formation d'un précipité d'AgI selon

$$Ag^+ + I^- \rightarrow AgI(s)$$

et celle de la seconde 10^8. La courbe *C* se rapporte à un ligand monodenté A qui forme MA_4 en quatre étapes avec des constantes de formation successives de 10^8, 10^6, 10^4 et 10^2. Ces courbes montrent qu'on obtient un point de fin de titrage beaucoup plus net pour une réaction qui se produit en une seule étape. C'est pourquoi on préfère généralement les ligands polydentés pour les titrages complexométriques.

Parmi les titrages complexométriques utilisant un ligand monodenté, le plus utilisé est le titrage du cyanure par le nitrate d'argent, une méthode développée par Liebig dans les années 1850. Cette méthode implique la formation de $Ag(CN)_2^-$ soluble, comme on l'expose dans l'encadré 17-2. D'autres complexants inorganiques et leurs applications sont repris dans le **tableau 17-1**.

Résumé de la feuille de calcul Dans le chapitre 9 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*, 2e éd., on étudie le titrage complexométrique de Cd(II) par Cl^-. On utilise une approche d'équation maîtresse.

17B-2 Les titrages par précipitation

Les titrages par précipitation sont basés sur la formation de composés ioniques de solubilité limitée. Ils constituent une des plus anciennes techniques analytiques puisqu'elle remonte au milieu du 19e siècle. Cependant, la faible vitesse de formation de la plupart des précipités limite le nombre d'agents précipitants qui peuvent être utilisés à des fins de titrages. On limitera cette étude au réactif précipitant le plus important et le plus largement utilisé, le nitrate d'argent, qui est employé pour le dosage des halogénures,

TABLEAU 17-1

Titrages classiques par formation de complexes inorganiques

Titrant	Analyte	Remarques
$Hg(NO_3)_2$	Br^-, Cl^-, SCN^-, CN^-, thiourée	Les produits sont des complexes neutres de Hg(II) ; plusieurs indicateurs possibles
$AgNO_3$	CN^-	Le produit est $Ag(CN)_2^-$; l'indicateur est I^- ; on titre jusqu'au premier trouble de AgI
$NiSO_4$	CN^-	Le produit est $Ni(CN)_4^{2-}$; l'indicateur est I^- ; on titre jusqu'au premier trouble de AgI
KCN	Cu^{2+}, Hg^{2+}, Ni^{2+}	Les produits sont $Cu(CN)_4^{2-}$, $Hg(CN)_2$ et $Ni(CN)_4^{2-}$; plusieurs indicateurs possibles

des anions semblables aux halogénures, des mercaptans, des acides gras et de plusieurs anions inorganiques divalents. Les titrages par le nitrate d'argent sont parfois appelés des **titrages argentimétriques**.

Allures des courbes de titrage

Les courbes de titrage pour les réactions de précipitation se calculent d'une manière tout-à-fait analogue aux méthodes décrites dans le paragraphe 14B pour les titrages impliquant des acides forts et des bases fortes. La seule différence est que le produit ionique de l'eau est remplacé par le produit de solubilité du précipité. La plupart des indicateurs utilisés lors des titrages argentimétriques sont sensibles aux variations de concentration des ions argent. Du fait de cette sensibilité, les courbes de titrage pour les réactions de précipitation consistent généralement en un graphique de pAg en fonction du volume de réactif d'argent (généralement $AgNO_3$). L'exemple 17-1 illustre comment calculer les fonctions p avant le point d'équivalence, au point d'équivalence et au-delà du point d'équivalence lors d'un titrage par précipitation.

EXEMPLE 17-1

Calculez la concentration en ions argent en termes de pAg au cours du titrage de 50,00 mL de NaCl 0,05000 M par $AgNO_3$ 0,1000 M après addition des volumes suivants de réactif : (a) 10,00 mL, dans la région avant le point d'équivalence, (b) 25,00 mL, à l'équivalence et (c) 26,00 mL, après l'équivalence. Pour AgCl, $K_s = 1{,}82 \cdot 10^{-10}$.

Solution

(a) Valeurs avant le point d'équivalence

Après addition de 10,00 mL, $[Ag^+]$ est très faible et ne peut être calculé à partir de considérations stœchiométriques, mais la concentration analytique en chlorure c_{NaCl} se calcule facilement. La concentration d'équilibre en chlorure est pratiquement égale à c_{NaCl}.

$$[Cl^-] \approx c_{NaCl} = \frac{\text{nombre de mmol NaCl initial} - \text{nombre de mmol } AgNO_3 \text{ ajouté}}{\text{volume total de solution}}$$

$$= \frac{(50{,}00 \times 0{,}05000 - 10{,}00 \times 0{,}1000)}{(50{,}00 + 10{,}00)} = 0{,}02500 \text{ M}$$

$$[Ag^+] = \frac{K_s}{[Cl^-]} = \frac{1{,}82 \cdot 10^{-10}}{0{,}02500} = 7{,}28 \cdot 10^{-9} \text{ M}$$

$$pAg = -\log(7{,}28 \cdot 10^{-9}) = 8{,}14$$

On obtient de la même manière des points supplémentaires définissant la courbe avant l'équivalence. Les résultats des calculs de ce type sont donnés dans la deuxième colonne du **tableau 17-2**.

TABLEAU 17-2

Variation du pAg au cours du titrage de Cl^- par un étalon de $AgNO_3$

	pAg	
Volume de $AgNO_3$/mL	50,00 mL NaCl 0,0500 M par $AgNO_3$ 0,1000 M	50,00 mL NaCl 0,00500 M par $AgNO_3$ 0,01000 M
10,00	8,14	7,14
20,00	7,59	6,59
24,00	6,87	5,87
25,00	4,87	4,87
26,00	2,88	3,88
30,00	2,20	3,20
40,00	1,78	2,78

(b) pAg à l'équivalence

Au point d'équivalence, $[Ag^+] = [Cl^-]$ et $[Ag^+][Cl^-] = K_s = 1{,}82 \cdot 10^{-10} = [Ag^+]^2$

$$[Ag^+] = \sqrt{K_s} = \sqrt{1{,}82 \cdot 10^{-10}} = 1\,35 \cdot 10^{-5}\ \text{M}$$

$$\text{pAg} = -\log (1{,}35 \cdot 10^{-5}) = 4{,}87$$

(c) Valeurs après le point d'équivalence

Après addition de 26,00 mL de $AgNO_3$, Ag^+ est en excès de sorte que

$$[Ag^+] = c_{AgNO_3} = \frac{(26{,}00 \times 0{,}1000 - 50{,}00 \times 0{,}05000)}{76{,}00} = 1{,}32 \cdot 10^{-3}\ \text{M}$$

$$\text{pAg} = -\log (1{,}32 \cdot 10^{-3}) = 2{,}88$$

Des valeurs supplémentaires après l'équivalence, obtenues de la même manière, sont données dans le tableau 17-2. La courbe de titrage peut également s'obtenir à l'aide de l'équation du bilan des charges comme on le montre pour un titrage acido-basique dans l'encadré 14-1.

Effet de la concentration sur les courbes de titrage

L'effet des concentrations de l'analyte et du réactif sur les courbes de titrage est illustré par les deux séries de données du tableau 17-2 et les deux courbes de titrage de la **figure 17-2**. Avec du $AgNO_3$ 0,1000 M (courbe *A*), le saut de pAg aux environs du point d'équivalence est important, environ 2 unités de pAg. Avec le réactif 0,01000 M (courbe *B*), le saut est d'environ 1 unité de pAg, mais est toujours marqué. Un indicateur qui a une zone de virage dans la zone de pAg entre 4 et 6 introduit une erreur minimale pour la solution concentrée. Pour la solution diluée, la variation de pAg dans la zone d'équivalence s'étend sur un volume de réactif relativement important (~3 mL comme le montrent les pointillés sur la figure) est trop faible pour que le point de fin de titrage soit détecté avec précision

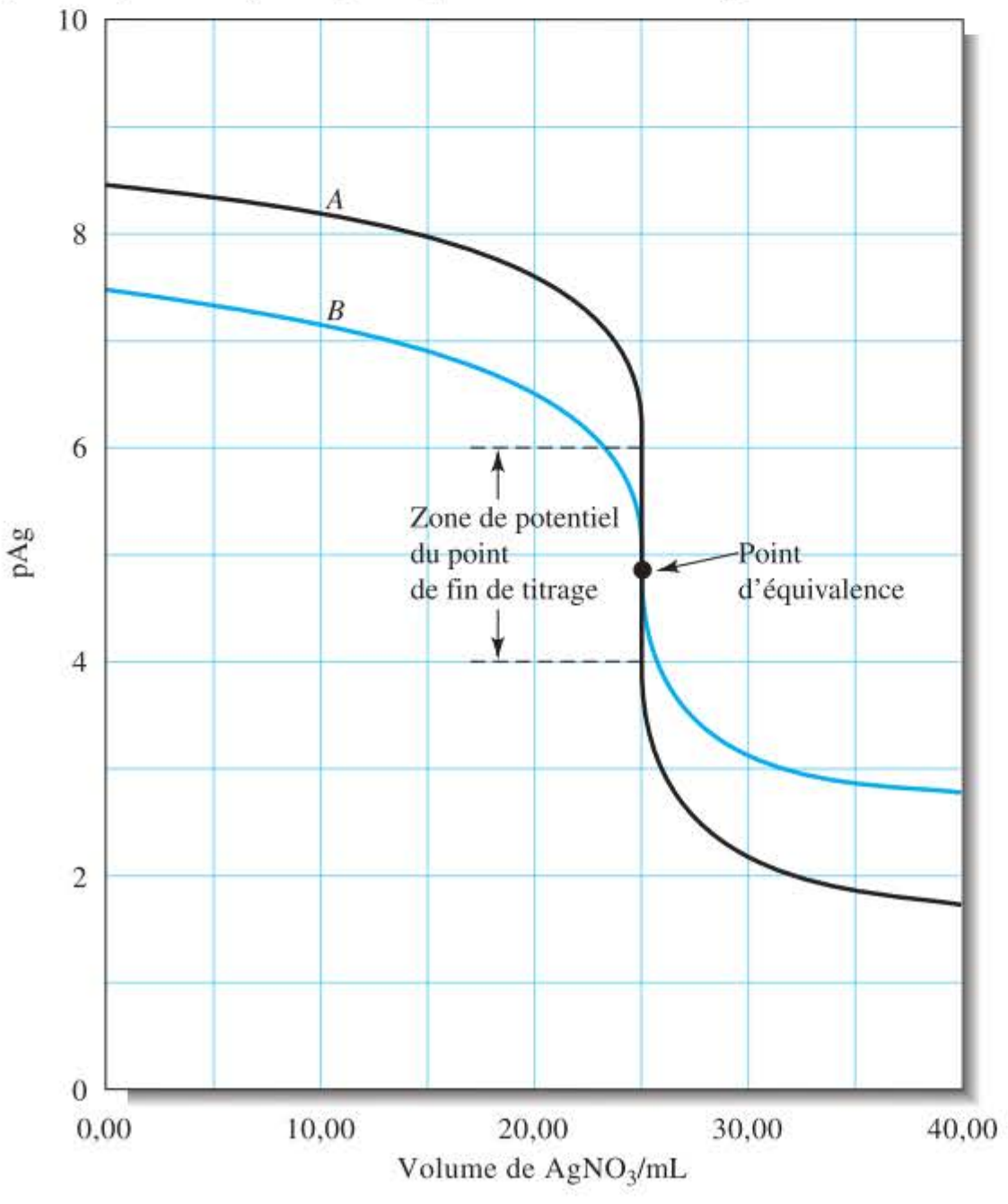


Figure 17-2 Courbes de titrage pour (*A*), 50,00 mL de NaCl 0,05000 M titrés par $AgNO_3$ 0,1000 M, et (*B*), 50,00 mL de NaCl 0,00500 M titrés par $AgNO_3$ 0,01000 M. Notez que le saut de pAg est d'autant plus important que la concentration est plus élevée.

avec un indicateur visuel. Cet effet est analogue à celui qui est illustré pour les titrages acido-basiques sur la figure 14-4.

Effet de la constante d'équilibre sur les courbes de titrage

La **figure 17-3** illustre l'effet du produit de solubilité sur la netteté du point de fin de titrage avec du nitrate d'argent 0,1 M. On voit que le saut de pAg au point d'équivalence est d'autant plus grand que le produit de solubilité est plus faible, c'est-à-dire que la réaction entre l'analyte et le nitrate d'argent est plus complète. Si l'on choisit un indicateur qui change de couleur dans la zone de pAg comprise entre 4 et 6, le titrage des ions chlorure se fera avec une erreur de titrage minimale. Notez que les ions qui forment des précipités dont les produits de solubilité sont beaucoup plus grands que 10^{-10} ne donnent pas de points de fin de titrage satisfaisants.

On obtient une relation utile en prenant le logarithme changé de signe des deux membres de l'expression du produit de solubilité. Ainsi, pour le chlorure d'argent

$$-\log K_s = -\log([Ag^+][Cl^-])$$
$$= -\log[Ag^+] - \log[Cl^-]$$

$$pK_s = pAg + pCl$$

Cette expression est similaire à l'expression du K_e

$$pK_e = pH + pOH$$

Courbes de titrage de mélanges d'anions

Les méthodes développées dans l'exemple 17-1 pour calculer des courbes de titrage peuvent être étendues aux mélanges qui forment des précipités de solubilités différentes. À titre d'illustration, on considère le titrage de 50,00 mL d'une solution 0,0500 M en ions iodure et 0,0800 M en ions chlorure par du nitrate d'argent 0,1000 M. Au début du titrage, la courbe est identique à la courbe représentée pour l'iodure sur la figure 17-3, car le chlorure d'argent, dont le produit de solubilité est beaucoup plus grand, ne commence pas encore à précipiter.

Il est intéressant de déterminer combien d'iodure précipite avant que des quantités appréciables de chlorure d'argent ne se forment. Dès l'apparition de la plus petite quantité de chlorure d'argent solide, les expressions des deux produits de solubilité s'appliquent simultanément, et la division de l'un par l'autre donne la relation

$$\frac{K_s(AgI)}{K_s(AgCl)} = \frac{\cancel{[Ag^+]}[I^-]}{\cancel{[Ag^+]}[Cl^-]} = \frac{8{,}3 \cdot 10^{-17}}{1{,}82 \cdot 10^{-10}} = 4{,}56 \cdot 10^{-17}$$

$$[I^-] = (4{,}56 \cdot 10^{-7})[Cl^-]$$

Cette relation montre que la concentration en iodure est réduite à une très faible fraction de la concentration en ions chlorure avant que ne débute la précipitation du chlorure d'argent.

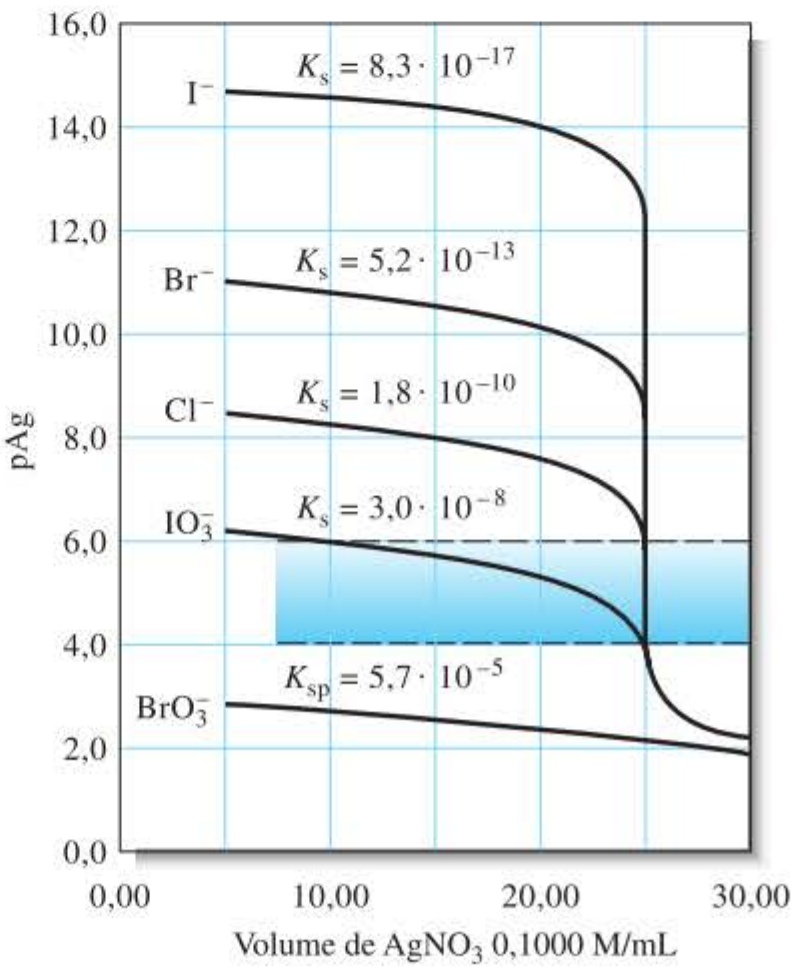


Figure 17-3 Effet de la constante d'équilibre sur les courbes de titrage. Pour chaque courbe, 50,00 mL d'une solution 0,0500 M d'un anion a été titrée par $AgNO_3$ 0,1000 M. Notez que plus les valeurs de K_s sont petites, plus les points de fin de titrage sont nets.

En pratique, le chlorure d'argent ne se forme qu'après l'addition de 25,00 mL de titrant. À ce point, la concentration en ions chlorure vaut environ

$$c_{Cl^-} \approx [Cl^-] = \frac{50{,}00 \times 0{,}0800}{50{,}00 + 25{,}00} = 0{,}0533\ M$$

En portant cette valeur dans l'équation précédente, on obtient

$$[I^-] = 4{,}56 \cdot 10^{-7}[Cl^-] = 4{,}56 \cdot 10^{-7} \times 0{,}0533 = 2{,}43 \cdot 10^{-8}\ M$$

Le pourcentage d'iodure non précipité se calcule de la manière suivante :

$$\text{quantité de } I^- \text{ non précipité} = 75{,}00\ mL \times 2{,}43 \cdot 10^{-8}\ \text{mmol } I^-/mL = 1{,}82 \cdot 10^{-6}\ \text{mmol}$$

$$\text{quantité initiale de } I^- = 50{,}00\ mL \times 0{,}0500\ \text{mmol } I^-/mL = 2{,}50\ \text{mmol}$$

$$\text{pourcentage de } I^- \text{ non précipité} = \frac{1{,}82 \cdot 10^{-6}}{2{,}50} \times 100\% = 7{,}3 \cdot 10^{-5}\ \%$$

Ainsi, jusqu'à environ $7{,}3 \cdot 10^{-5}$ % du point d'équivalence de l'iodure, il ne se forme pas de chlorure d'argent. Jusqu'à ce point, la courbe de titrage est identique à celle de l'iodure seul, comme le montre la **figure 17-4**. Les points de la première partie de la courbe de titrage, représentée en trait plein, ont été calculés sur cette base.

Cependant, dès que l'ion chlorure commence à précipiter, la diminution rapide du pAg cesse brusquement pour une valeur qui peut être déduite du produit de solubilité du chlorure d'argent et de la concentration en chlorure (0,0533 M) :

$$[Ag^+] = \frac{K_s(AgCl)}{[Cl^-]} = \frac{1{,}82 \cdot 10^{-10}}{0{,}0533} = 3{,}41 \cdot 10^{-9}\ M$$

$$pAg = -\log(3{,}41 \cdot 10^{-9}) = 8{,}47$$

Sur la figure 17-4, on voit clairement la brusque interruption de la diminution de $[Ag^+]$ à pAg = 8,47. Des additions supplémentaires de nitrate d'argent réduisent la concentration en ions chlorure et la courbe devient donc identique à la courbe de titrage du chlorure seul.

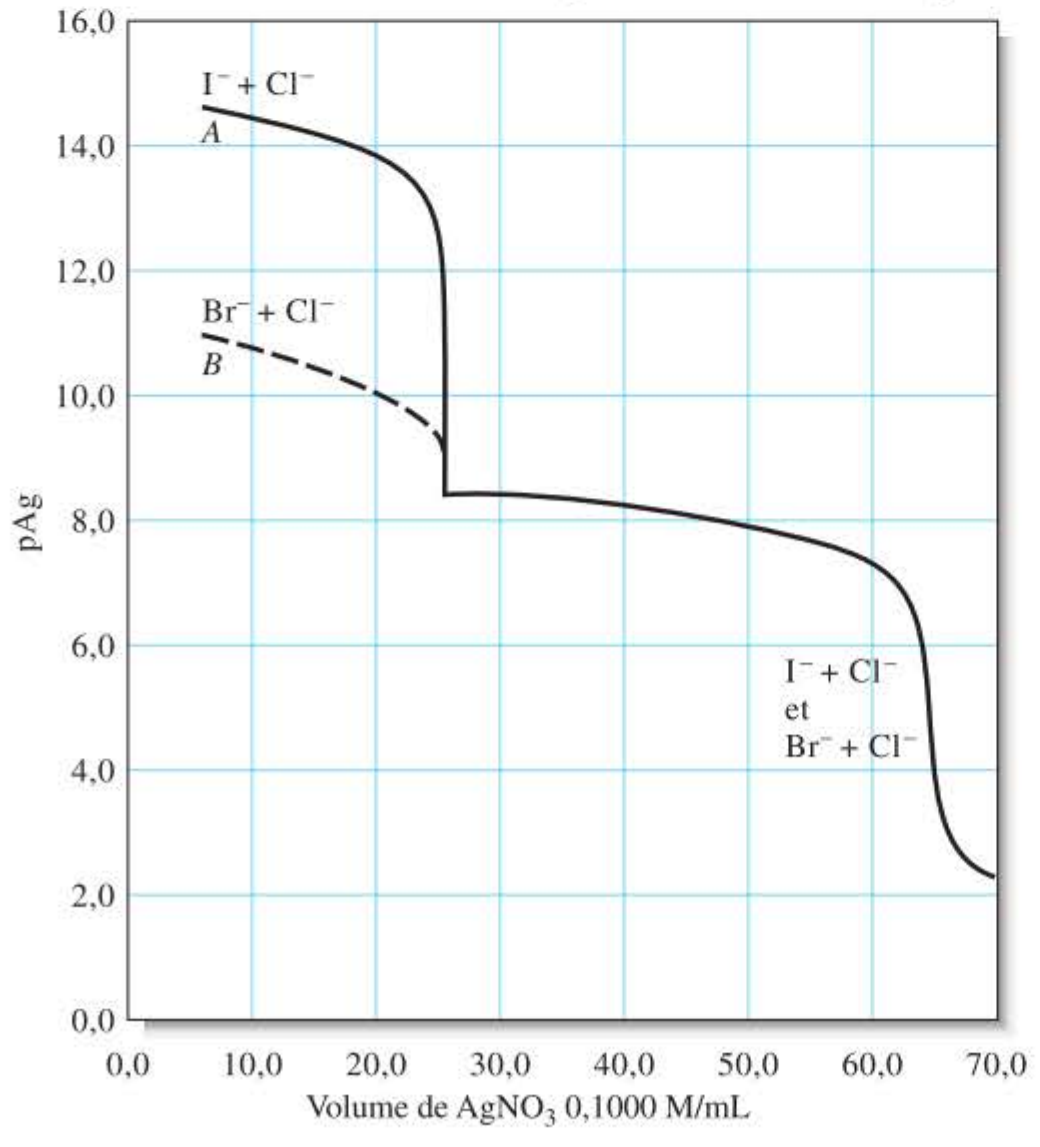


Figure 17-4 Courbes de titrage de 50,00 mL d'une solution 0,0800 M en Cl^- et 0,0500 M en I^- ou en Br^-.

Ainsi, après l'addition de 30,00 mL de titrant,

$$c_{Cl^-} = [Cl^-] = \frac{50{,}00 \times 0{,}0800 + 50{,}00 \times 0{,}0500 - 30{,}00 \times 0{,}100}{50{,}00 + 30{,}00} = 0{,}0438\ \text{M}$$

Dans cette expression, les deux premiers termes du numérateur donnent respectivement le nombre de millimoles de chlorure et d'iodure, et le troisième est le nombre de millimoles de titrant ajouté. Dès lors,

$$[Ag^+] = \frac{1{,}82 \cdot 10^{-10}}{0{,}0438} = 4{,}16 \cdot 10^{-9}\ \text{M}$$

$$\text{pAg} = 8{,}38$$

Les autres points de cette courbe peuvent être calculés de la même manière que la courbe relative au chlorure seul.

La courbe *A* de la figure 17-4, qui est la courbe de titrage du mélange chlorure-iodure que l'on vient de voir, est constituée des courbes individuelles des deux espèces anioniques. Deux points d'équivalence sont évidents. La courbe *B* est la courbe de titrage d'un mélange d'ions bromure et chlorure. Le saut associé au premier point d'équivalence est manifestement moins net lorsque les solubilités des deux précipités se rapprochent l'une de l'autre. Dans le titrage bromure-chlorure, les valeurs initiales du pAg sont plus basses que dans le titrage iodure-chlorure, car la solubilité du bromure d'argent est plus grande que celle de l'iodure d'argent. Toutefois, au-delà du premier point d'équivalence, c'est l'ion chlorure que l'on titre, et les deux courbes de titrage sont identiques.

On peut obtenir expérimentalement des courbes de titrage semblables à celles de la figure 17-4 en mesurant le potentiel d'une électrode d'argent immergée dans la solution d'analyte (voir paragraphe 21C). Ces courbes peuvent ensuite être utilisées pour déterminer la concentration de chacun des ions présents dans les mélanges de deux halogénures.

Points de fin de titrage argentimétriques

Lors des dosages par le nitrate d'argent, on utilise des points de fin de titrage chimiques, potentiométriques et ampérométriques. Dans ce paragraphe, on décrit une des méthodes avec indicateur chimique. Dans les titrages potentiométriques, on mesure la différence de potentiel entre une électrode d'argent et une électrode de référence en fonction du volume titrant. Les courbes de titrage sont semblables à celles des figures 17-2, 17-3 et 17-4. Les titrages potentiométriques sont étudiés dans le paragraphe 21C. Dans les titrages ampérométriques, on mesure le courant qui passe entre deux électrodes d'argent plongées dans la solution d'analyte et on le porte en fonction du volume titrant. Les méthodes ampérométriques sont étudiées dans le paragraphe 23B-4.

Le point de fin de titrage induit par un indicateur chimique consiste usuellement en un changement de couleur (virage), ou parfois en l'apparition ou la disparition d'un trouble dans la solution titrée. Les qualités d'un indicateur d'un titrage par précipitation sont que (1) le virage se produise dans un domaine limité de la fonction p du réactif ou de l'analyte et (2) le virage s'observe dans la partie abrupte de la courbe de titrage de l'analyte. Ainsi, sur la figure 17-3, on voit que le titrage de l'iodure avec un indicateur dont la zone de virage est comprise entre pAg 4,0 et 12,0 donne un bon point de fin de titrage. Par contre, le point de fin de titrage pour la réaction des ions chlorure doit se limiter à un pAg compris entre 4,0 et 6,0.

La méthode de Volhard. La méthode de Volhard est une des méthodes argentimétriques les plus courantes. Dans cette méthode, on titre les ions argent par une solution étalon d'ion thiocyanate :

$$Ag^+ + SCN^- \rightleftharpoons AgSCN(s)$$

L'ion fer(III) sert d'indicateur. La solution vire au rouge dès l'apparition d'un léger excès d'ion thiocyanate suite à la formation de $Fe(SCN)^{2+}$.

La principale application de la méthode de Volhard est le dosage indirect des halogénures. On ajoute à l'échantillon un excès connu de solution étalon de nitrate d'argent, et on titre en retour l'excès d'ions argent par une solution étalon de thiocyanate. Le milieu très acide nécessaire à l'application de la méthode de Volhard présente un net avantage sur les autres méthodes de dosage des halogénures parce qu'il élimine les interférences dues aux ions carbonate, oxalate et arséniate. Les sels d'argent de ces ions sont solubles en milieu acide mais très peu solubles en milieu neutre.

Le chlorure d'argent est plus soluble que le thiocyanate d'argent. Par conséquent, lors des dosages du chlorure par la méthode de Volhard, la réaction

$$AgCl(s) + SCN^- \rightleftharpoons AgSCN(s) + Cl^-$$

se produit de manière significative près de la fin du titrage en retour. Cette réaction fausse le point de fin de titrage et entraîne une surconsommation d'ions thiocyanate. On peut éviter les valeurs par défaut pour le chlorure en éliminant le chlorure d'argent par filtration avant d'entreprendre le titrage en retour. La filtration n'est pas nécessaire lors du dosage des autres halogénures car ils forment des sels d'argent qui sont moins solubles que le thiocyanate d'argent.

Autres méthodes argentimétriques. Dans la **méthode de Mohr**, le chromate de sodium sert d'indicateur pour le dosage argentimétrique des ions chlorure, bromure et cyanure. Les ions argent réagissent avec le chromate pour former un précipité rouge brique de chromate d'argent (Ag_2CrO_4) au point d'équivalence. La méthode de Mohr ne s'utilise que rarement parce que le Cr(VI) est cancérigène.

La **méthode de Fajans** utilise un **indicateur d'adsorption**, un composé organique qui s'adsorbe sur ou se désorbe de la surface du solide lors d'un titrage par précipitation. Idéalement, l'adsorption ou la désorption se produit près du point d'équivalence ; il n'en résulte pas seulement un changement de couleur mais aussi un transfert de couleur de la solution vers le solide ou l'inverse.

Les indicateurs d'adsorption ont d'abord été décrits en 1926 par K. Fajans, un chimiste polonais. Les titrages impliquant des indicateurs d'adsorption sont rapides, précis et fiables, mais leur application se limite aux quelques titrages par précipitation qui forment rapidement des précipités colloïdaux.

Résumé de la feuille de calcul Dans le chapitre 9 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*, 2e éd., on trace la courbe de titrage de NaCl par $AgNO_3$. On utilise d'abord une approche stœchiométrique et ensuite on emploie une équation maîtresse. Finalement, on inverse le problème, et on calcule le volume nécessaire pour obtenir une valeur donnée de pAg.

17C RÉACTIFS COMPLEXANTS ORGANIQUES

Plusieurs réactifs complexants organiques ont pris de l'importance en chimie analytique à cause de leur sensibilité intrinsèque et de leur sélectivité potentielle dans les réactions avec les ions métalliques. Les réactifs organiques sont particulièrement utilisés pour précipiter des métaux, pour complexer des métaux afin d'éviter des interférences, pour transférer des métaux d'un solvant à un autre et pour former des complexes qui absorbent la lumière en vue de dosages spectrophotométriques. Les réactifs organiques les plus utilisés forment des chélates avec des ions métalliques.

On utilise de nombreux réactifs organiques pour transformer des ions métalliques en des formes qui peuvent être extraites de l'eau pour passer dans une phase organique non miscible. On emploie largement les extractions pour séparer les métaux intéressants d'ions potentiellement interférents et pour obtenir un effet de concentration en effectuant une extraction vers une phase de plus petit volume. Les extractions s'appliquent à des quantités de métal beaucoup plus petites que les précipitations et permettent d'éviter les problèmes liés à la coprécipitation. Les séparations par extraction sont présentées dans le paragraphe 31C.

Plusieurs réactifs complexants organiques parmi les plus utilisés sont repris dans le **tableau 17-3**. Certains de ces réactifs forment normalement des espèces insolubles

TABLEAU 17-3

Réactifs organiques pour l'extraction de métaux

Réactif	Ions métalliques extraits	Solvants
Hydroxy-8-quinoléine	Zn^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Al^{3+}, nombreux autres	Eau → chloroforme ($CHCl_3$)
Diphénylthiocarbazone (dithizone)	Cd^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}, nombreux autres	Eau → $CHCl_3$ ou CCl_4
Acétylacétone	Fe^{3+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, U(VI), nombreux autres	Eau → $CHCl_3$, CCl_4 ou C_6H_6
Dithiocarbamate de pyrrolidine ammonium	Métaux de transition	Eau → méthyl isobutyl cétone
Tenoyltrifluoroacétone	Ca^{2+}, Sr^{2+}, La^{3+}, Pr^{3+}, autres terres rares	Eau → benzène
Dibenzo-18-couronne-6	Métaux alcalins, quelques alcalino-terreux	Eau → benzène

avec des ions métalliques en solution aqueuse. Cependant, dans les applications d'extraction, la solubilité du chélate métallique dans la phase organique empêche la forme complexe de précipiter dans la phase aqueuse. Dans de nombreux cas, on utilise le pH de la solution pour contrôler le processus d'extraction puisque la plupart des réactions dépendent du pH, comme le montre l'équation 17-21.

$$n\text{HX(org)} + \text{M}^{n+}\text{(aq)} \rightleftharpoons \text{MX}_n\text{(org)} + n\text{H}^+\text{(aq)} \qquad (17\text{-}21)$$

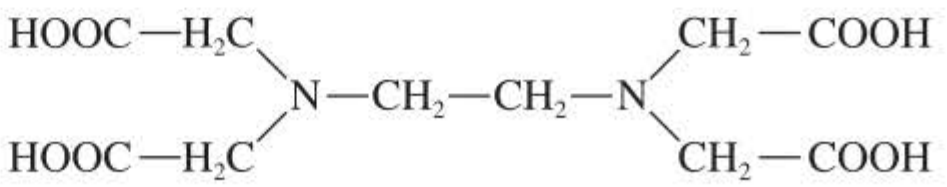
Une autre application importante des réactifs complexants organiques est la formation de complexes stables qui lient un métal et l'empêchent d'interférer dans un dosage. On appelle **agents masquants** ces réactifs complexants qui sont présentés dans le paragraphe 17D-8. Les réactifs complexants organiques sont aussi largement utilisés dans les dosages spectrophotométriques des ions métalliques (voir chapitre 26). Dans ce cas, le complexe métal-ligand est coloré ou absorbe les ultraviolets. Les réactifs complexants organiques s'utilisent aussi dans les dosages électrochimiques et en spectrométrie de fluorescence moléculaire.

17D TITRAGES PAR DES ACIDES AMINOCARBOXYLIQUES

Les amines tertiaires qui contiennent aussi des groupements acide carboxylique forment des chélates extrêmement stables avec de nombreux ions métalliques.[1] Gerold Schwarzenbach, un chimiste suisse, est le premier à avoir reconnu leur potentiel en tant que réactifs analytiques dès 1945. À la suite de cette étude, des chercheurs du monde entier ont décrit l'application de ces composés au dosage volumétrique de la plupart des métaux du tableau périodique.

17D-1 L'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA)

L'acide éthylènediaminetétraacétique, appelé aussi acide éthylènedinitrilotétraacétique, qui est plus connu sous l'abréviation EDTA, est le titrant complexométrique le plus largement utilisé. L'EDTA possède la structure



Formule structurelle de l'EDTA

[1] Voir, par exemple, R. Pribil, *Applied Complexometry*. New York : Pergamon, 1982 ; A. Ringbom et E. Wanninen, dans *Treatise on Analytical Chemistry*, 2e éd., I. M. Kolthoff and P. J. Elving Eds., Partie I, Vol. 2, Chap. 11. New York : Wiley, 1979.

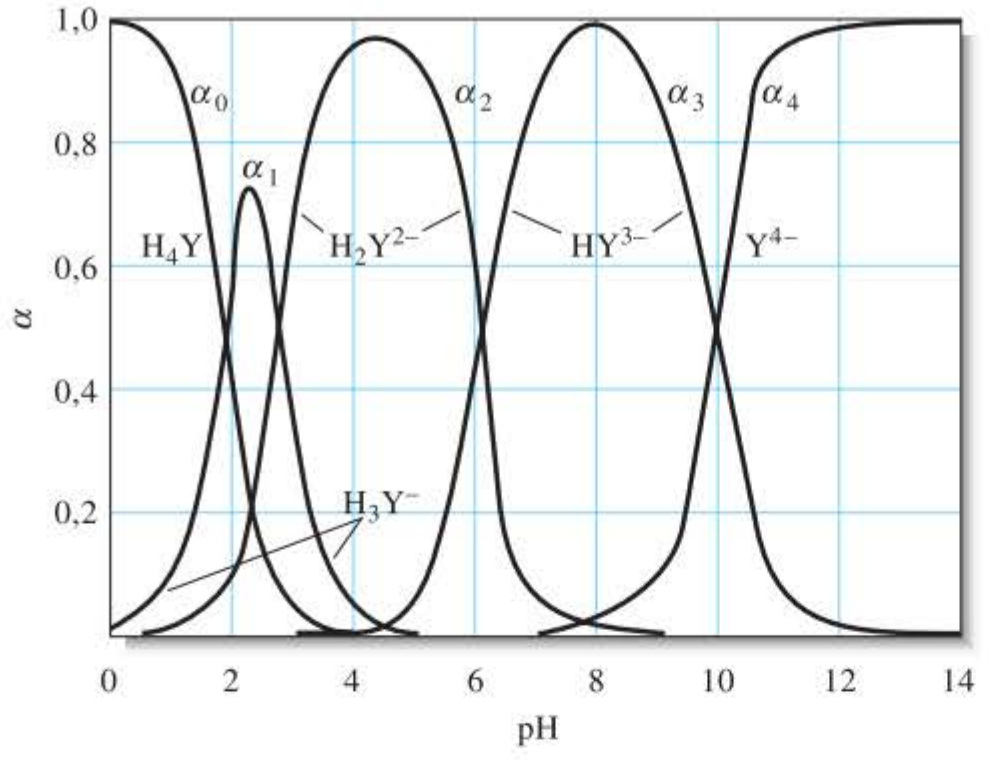


Figure 17-5 Composition des solutions d'EDTA en fonction du pH. Notez que la forme totalement protonée H_4Y n'est le composé majoritaire que dans des solutions très acides (pH < 3). Dans le domaine de pH compris entre 3 et 10, les espèces H_2Y^{2-} et HY^{3-} prédominent. La forme totalement déprotonée Y^{4-} n'est en concentration significative que dans des solutions très basiques (pH > 10).

La molécule d'EDTA possède six sites potentiels de liaison avec un ion métallique : les quatre groupements carboxyliques et les deux groupements amine qui portent tous une paire d'électrons non liants. L'EDTA est donc un ligand hexadenté.

L'EDTA, un ligand hexadenté, est l'un des réactifs les plus importants et les plus utilisés en titrimétrie.

Les propriétés acides de l'EDTA

Les constantes de dissociation des groupements acides de l'EDTA sont $K_1 = 1{,}02 \cdot 10^{-2}$, $K_2 = 2{,}14 \cdot 10^{-3}$, $K_3 = 6{,}92 \cdot 10^{-7}$ et $K_4 = 5{,}50 \cdot 10^{-11}$. Notez que les deux premières constantes sont du même ordre de grandeur, ce qui suggère que les deux protons impliqués se dissocient à partir des extrémités opposées de la molécule qui est relativement longue. En raison de leur éloignement, la charge négative créée par la première dissociation n'affecte pas beaucoup le départ du deuxième proton. Toutefois, les constantes de dissociation des deux autres protons sont beaucoup plus petites et diffèrent l'une de l'autre. Ces protons sont proches des anions carboxylate résultant des dissociations des deux premiers protons, et il est beaucoup plus difficile de les dissocier à cause de l'attraction électrostatique.

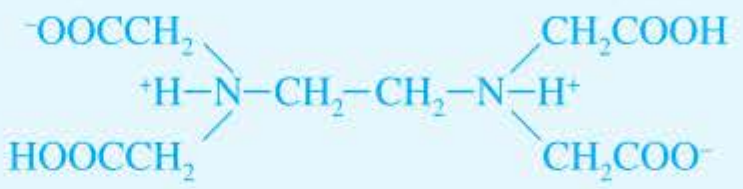
Les différentes espèces d'EDTA sont souvent représentées par H_4Y, H_3Y^-, H_2Y^{2-}, HY^{3-} et Y^{4-}. L'encadré 17-3 décrit les espèces d'EDTA et montre leurs formules structurelles. La **figure 17-5** montre comment les quantités relatives de ces cinq espèces varient en fonction du pH. Notez que H_2Y^{2-} est l'espèce prédominante de pH 3 à 6.

ENCADRÉ 17-3

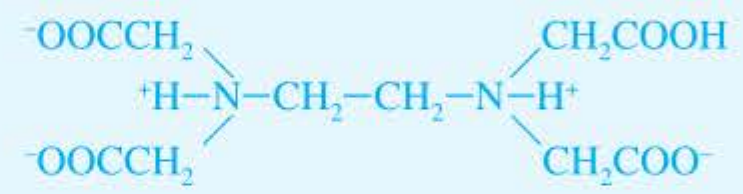
Les espèces présentes dans une solution d'EDTA

Lorsque l'EDTA est dissous dans l'eau, il se comporte comme un acide aminé, tel que la glycine (voir encadrés 14-5 et 15-2). Toutefois, avec l'EDTA, il se forme un double zwitterion dont la structure est représentée sur la figure 17E-1a. Notez que la charge nette de cette espèce est nulle et qu'elle contient quatre protons dissociables, deux associés à la moitié des groupements carboxyliques et les deux autres aux deux groupements amine. Par souci de simplicité, on représente généralement le double zwitterion par H_4Y, Y^{4-} étant l'ion totalement déprotoné de la figure 17E-1e. Les deux premières étapes de la dissociation comportent la perte successive des protons des deux groupements acide carboxylique ; les troisième et quatrième étapes correspondent à la dissociation des groupements amine protonés. Les structures de H_3Y^-, H_2Y^{2-} et HY^{3-} sont représentées sur les figures **17E-1b, c** et **d**.

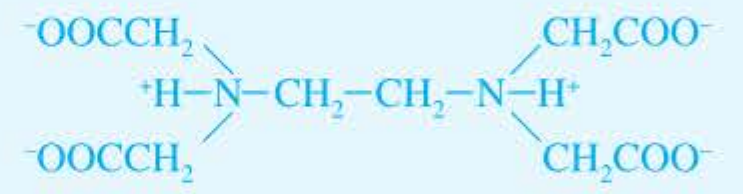
Modèle moléculaire du zwitterion H_4Y



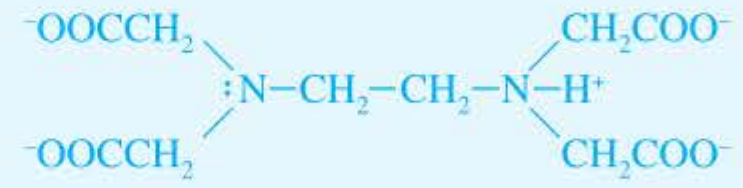
(a) H_4Y



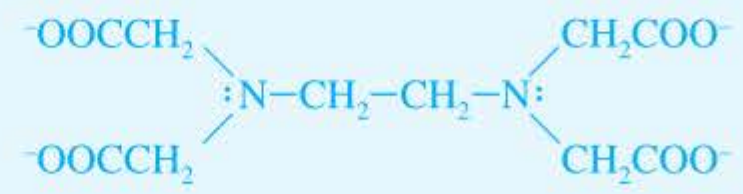
(b) H_3Y^-



(c) H_2Y^{2-}



(d) HY^{3-}



(e) Y^{4-}

Figure 17E-1 Structure de H_4Y et de ses produits de dissociation. Notez que l'espèce totalement protonée H_4Y existe sous forme d'un double zwitterion dont deux protons sont fixés sur les N des groupements amine et deux sur des groupements carboxyliques. Les deux premiers protons se dissocient des groupements carboxyliques, alors que les deux autres proviennent des groupements amine.

Les réactifs pour les titrages par l'EDTA

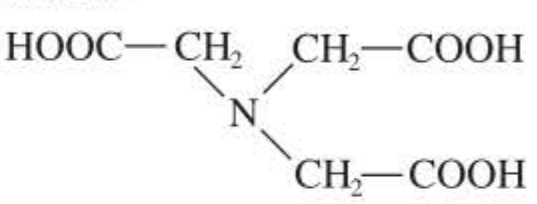
On trouve sur le marché la forme acide, H_4Y, et le sel de sodium dihydraté, $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$, en qualité pour analyse. L'acide libre peut servir d'étalon primaire après avoir été séché pendant plusieurs heures entre 130 et 145°C. Toutefois, l'acide libre n'est pas très soluble dans l'eau et doit être dissous dans une petite quantité de base jusqu'à dissolution complète.

On peut préparer des solutions étalons d'EDTA en dissolvant des masses connues de $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$ dans un ballon jaugé et en diluant jusqu'au trait.

Plus couramment, on utilise le dihydrate $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$ pour préparer des solutions étalons. Dans les conditions atmosphériques normales, le dihydrate contient 0,3% d'humidité en excès par rapport à la quantité stœchiométrique d'eau d'hydratation. Pour des analyses pas trop exigeantes, cet excès est assez reproductible pour permettre d'utiliser une valeur corrigée de la masse de sel pesé pour la préparation directe d'une solution étalon. Si nécessaire, le dihydrate pur peut être obtenu par séchage à 80°C pendant plusieurs jours dans une atmosphère maintenue à une humidité relative de 50%. On peut également préparer une concentration approximative et ensuite l'étalonner à l'aide de $CaCO_3$ étalon primaire.

On a également étudié plusieurs composés chimiquement semblables à l'EDTA. Comme ils ne semblent pas offrir d'avantages significatifs, nous limiterons cette discussion aux propriétés et aux applications de l'EDTA.

L'acide nitrilotriacétique (NTA) est le deuxième par ordre d'importance des acides aminopolycarboxyliques utilisés en titrimétrie. C'est un agent chélatant tétradenté qui a la structure



Formule structurelle de NTA.

17D-2 Les complexes de l'EDTA et des ions métalliques

Les solutions d'EDTA sont particulièrement appréciées comme titrants parce que ce réactif *se combine avec les ions métalliques dans un rapport 1:1 indépendamment de la valeur de leur charge*. Ainsi, les complexes d'argent et d'aluminium se forment selon les réactions

$$Ag^+ + Y^{4-} \rightleftharpoons AgY^{3-}$$

$$Al^{3+} + Y^{4-} \rightleftharpoons AlY^-$$

En général, la réaction de l'anion EDTA avec un ion métallique M^{n+} s'écrit $M^{n+} + Y^{4-} \rightleftharpoons MY^{(n-4)+}$.

L'EDTA est un réactif remarquable non seulement parce qu'il forme des chélates avec tous les cations sauf les alcalins, mais également parce que la plupart de ces chélates sont assez stables pour des titrages. Cette grande stabilité résulte indubitablement des nombreux sites de complexation présents dans la molécule, ce qui conduit à la formation d'une structure en forme de cage dans laquelle le cation est effectivement enfermé et isolé des molécules de solvant. Une des structures des complexes métal/EDTA est montrée sur la **figure 17-6**. La capacité de l'EDTA de complexer des métaux est responsable de son utilisation très répandue comme conservateur des aliments et des échantillons biologiques, comme on l'expose dans l'encadré 17-4.

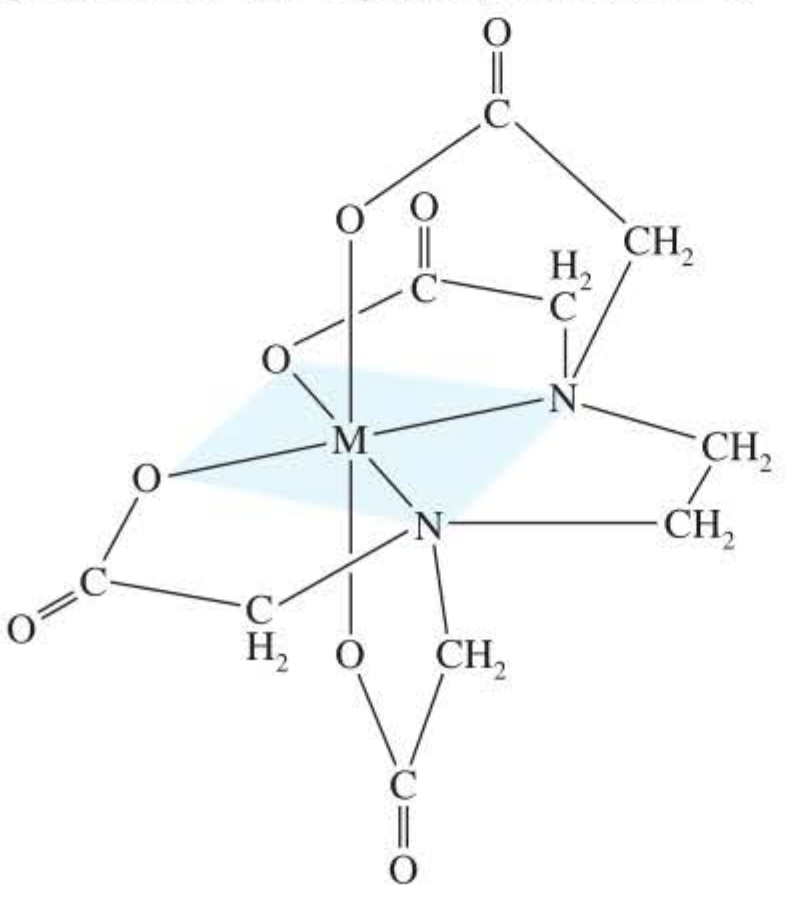


Figure 17-6 Structure d'un complexe métal-EDTA. Notez que l'EDTA se comporte ici comme un ligand hexadenté où six atomes donneurs sont impliqués dans la liaison avec le cation métallique divalent.

TABLEAU 17-4

Constantes de formation des complexes de l'EDTA

Cation	K_{MY}^*	log K_{MY}	Cation	K_{MY}	log K_{MY}
Ag^+	$2{,}1 \cdot 10^7$	7,32	Cu^{2+}	$6{,}3 \cdot 10^{18}$	18,80
Mg^{2+}	$4{,}9 \cdot 10^8$	8,69	Zn^{2+}	$3{,}2 \cdot 10^{16}$	16,50
Ca^{2+}	$5{,}0 \cdot 10^{10}$	10,70	Cd^{2+}	$2{,}9 \cdot 10^{16}$	16,46
Sr^{2+}	$4{,}3 \cdot 10^8$	8,63	Hg^{2+}	$6{,}3 \cdot 10^{21}$	21,80
Ba^{2+}	$5{,}8 \cdot 10^7$	7,76	Pb^{2+}	$1{,}1 \cdot 10^{18}$	18,04
Mn^{2+}	$6{,}2 \cdot 10^{13}$	13,79	Al^{3+}	$1{,}3 \cdot 10^{16}$	16,13
Fe^{2+}	$2{,}1 \cdot 10^{14}$	14,33	Fe^{3+}	$1{,}3 \cdot 10^{25}$	25,1
Co^{2+}	$2{,}0 \cdot 10^{16}$	16,31	V^{3+}	$7{,}9 \cdot 10^{25}$	25,9
Ni^{2+}	$4{,}2 \cdot 10^{18}$	18,62	Th^{4+}	$1{,}6 \cdot 10^{23}$	23,2

*Les constantes sont valables à 20°C à force ionique 0,1.
Source : G. Schwarzenbach, *Complexometric Titrations,* London : Chapman and Hall, 1957, p. 8.

Le **tableau 17-4** donne les constantes de formation K_{MY} des complexes courants de l'EDTA. Notez que la constante se rapporte à l'équilibre impliquant l'espèce Y^{4-} et l'ion métallique :

$$M^{n+} + Y^{4-} \rightleftharpoons MY^{(n-4)+} \qquad K_{MY} = \frac{[MY^{(n-4)+}]}{[M^{n+}][Y^{4-}]} \tag{17-22}$$

17D-3 Calculs d'équilibres impliquant l'EDTA

Une courbe de titrage pour la réaction d'un cation M^{n+} avec l'EDTA est un graphique de pM ($pM = -\log[M^{n+}]$) en fonction du volume de réactif. Au début du titrage, les valeurs de pM se calculent facilement en admettant que la concentration d'équilibre de M^{n+} est égale à sa concentration analytique qui se calcule à partir de données stœchiométriques.

ENCADRÉ 17-4

L'EDTA utilisé comme conservateur

Des traces d'ions métalliques peuvent catalyser efficacement l'oxydation à l'air de nombreux composés présents dans les aliments et les échantillons biologiques (comme les protéines du sang). Pour éviter ces réactions d'oxydation, il faut inactiver ou éliminer toute trace d'ion métallique. Les aliments traités industriellement peuvent contenir des traces d'ions métalliques suite au contact avec des récipients en métal (chaudrons et cuves) lors de leur préparation. L'EDTA est un excellent conservateur pour les aliments et est ajouté couramment aux produits alimentaires commerciaux tels que mayonnaise, vinaigrette ou huile. Lorsqu'on ajoute de l'EDTA aux aliments, il se lie si fortement à la plupart des ions métalliques que ceux-ci sont incapables de catalyser l'oxydation par l'air. L'EDTA et d'autres agents chélatants sont souvent appelés **agents séquestrants** en raison de leur capacité à enlever ou inactiver les ions métalliques. En plus de l'EDTA, d'autres agents séquestrants, comme les sels de l'acide citrique et de l'acide phosphorique, peuvent protéger de l'oxydation par l'air les chaînes insaturées des triglycérides et d'autres composés. Ces réactions d'oxydation sont responsables du rancissement des graisses et des huiles. On ajoute aussi des agents séquestrants pour empêcher l'oxydation de composés facilement oxydables, comme l'acide ascorbique.

Il faut ajouter de l'EDTA pour conserver les échantillons biologiques qui doivent être stockés longtemps. Comme pour les aliments, l'EDTA forme des complexes très stables avec les ions métalliques et les empêche de catalyser des réactions d'oxydation qui peuvent conduire à la décomposition de protéines et d'autres composés. Pendant le procès pour meurtre de l'ancien joueur de football américain O. J. Simpson, l'utilisation d'EDTA comme conservateur a revêtu une grande importance. L'accusation a prétendu que si l'échantillon de sang avait été déposé sur la clôture de la maison de son ex-épouse, on aurait dû détecter de l'EDTA, mais que, si le sang provenait de l'assassin, on ne devait pas retrouver de conservateur. La preuve analytique obtenue à l'aide d'un appareillage sophistiqué (chromatographie liquide combinée avec de la spectrométrie de masse en tandem) a révélé des traces d'EDTA, mais les quantités étaient très faibles et sujettes à différentes interprétations.[2]

[2] D. Margolick, "FBI Disputes Simpson Defense on Tainted Blood", New York Times, 26 juillet 1995, p. A12.

Le calcul de $[M^{n+}]$ au point d'équivalence et au-delà requiert l'emploi de l'équation 17-22. Dans cette zone de la courbe de titrage, ce calcul est long et laborieux si le pH est inconnu et variable, parce que $[MY^{(n-4)+}]$ et $[M^{n+}]$ dépendent du pH. Heureusement, les titrages par l'EDTA s'effectuent toujours en milieu tamponné à un pH établi de manière à éviter les interférences avec d'autres cations et à garantir un comportement satisfaisant de l'indicateur. Le calcul de $[M^{n+}]$ dans une solution tamponnée contenant de l'EDTA est relativement simple si le pH est connu, en utilisant la valeur α_4 de H_4Y (voir paragraphe 15H).

$$\alpha_4 = \frac{[Y^{4-}]}{c_T} \tag{17-23}$$

où c_T est la concentration molaire totale en EDTA *non complexé* :

$$c_T = [Y^{4-}] + [HY^{3-}] + [H_2Y^{2-}] + [H_3Y^-] + [H_4Y]$$

Notez que, à un pH donné, la fraction d'EDTA non protonée α_4 est constante.

Constantes de formation conditionnelles

Pour obtenir la constante de formation conditionnelle pour l'équilibre décrit dans l'équation 17-22, on remplace $[Y^{4-}]$ par $\alpha_4 c_T$ dans l'équation 17-23 dans l'expression de la constante de formation (membre de droite de l'équation 17-22) :

$$M^{n+} + Y^{4-} \rightleftharpoons MY^{(n-4)+} \qquad K_{MY} = \frac{[MY^{(n-4)+}]}{[M^{n+}]\alpha_4 c_T} \tag{17-24}$$

En combinant les deux constantes α_4 et K_{MY}, on obtient la constante de formation conditionnelle K'_{MY}

$$K'_{MY} = \alpha_4 K_{MY} = \frac{[MY^{(n-4)+}]}{[M^{n+}]c_T} \tag{17-25}$$

où K'_{MY} est une constante *uniquement au pH où α_4 est applicable.*

Les constantes de formation conditionnelles dépendent du pH.

Les constantes conditionnelles se calculent aisément dès que le pH est connu. On peut les utiliser pour calculer la concentration d'équilibre de l'ion métallique et du complexe au point d'équivalence et en présence d'un excès de réactif. Notez que le remplacement de $[Y^{4-}]$ par c_T dans l'expression de la constante d'équilibre simplifie grandement les calculs, car c_T se détermine facilement à partir de la stœchiométrie de la réaction, contrairement à $[Y^{4-}]$.

Calcul des valeurs de α_4 pour les solutions d'EDTA

On obtient une expression permettant de calculer α_4 à une concentration donnée en ions hydronium par la méthode décrite dans le paragraphe 15H (voir encadré 15-3). Ainsi, α_4 pour l'EDTA vaut

$$\alpha_4 = \frac{K_1K_2K_3K_4}{[H^+]^4 + K_1[H^+]^3 + K_1K_2[H^+]^2 + K_1K_2K_3[H^+] + K_1K_2K_3K_4} \tag{17-26}$$

$$\alpha_4 = \frac{K_1K_2K_3K_4}{D} \tag{17-27}$$

où K_1, K_2, K_3 et K_4 sont les quatre constantes de dissociation de H_4Y et D le dénominateur de l'équation 17-26.

Les valeurs de alpha pour les autres espèces d'EDTA se calculent de la même manière. Elles valent

$\alpha_0 = [H^+]^4/D$
$\alpha_1 = K_1[H^+]^3/D$
$\alpha_2 = K_1K_2[H^+]^2/D$
$\alpha_3 = K_1K_2K_3[H^+]/D$

Pour calculer les courbes de titrage, on n'a besoin que de α_4.

	A	B	C	D	E
1	**Feuille de calcul pour évaluer α_4 de l'EDTA**				
2		**Valeurs de *K***	**pH**	**Valeurs de *D***	**α_4**
3	K_1	1,02E-02	1,0	1,10E-04	7,52E-18
4	K_2	2,14E-03	2,0	2,24E-08	3,71E-14
5	K_3	6,92E-07	3,0	3,30E-11	2,51E-11
6	K_4	5,50E-11	4,0	2,30E-13	3,61E-09
7			5,0	2,34E-15	3,54E-07
8			6,0	3,69E-17	2,25E-05
9			7,0	1,73E-18	4,80E-04
10			8,0	1,54E-19	5,39E-03
11			9,0	1,60E-20	5,21E-02
12			10,0	2,34E-21	0,35
13			11,0	9,82E-22	0,85
14			12,0	8,46E-22	0,98
15			13,0	8,32E-22	1,00
16			14,0	8,31E-22	1,00
17					
18					
19	**Documentation**				
20	Cellule D3=(10^-C3)^4+B$3*(10^-C3)^3+B$3*B$4*(10^-C3)^2+B$3*B$4*B$5*(10^-C3)+B$3*B$4*B$5*B$6				
21	Cellule E3=B$3*B$4*B$5*B$6/D3				

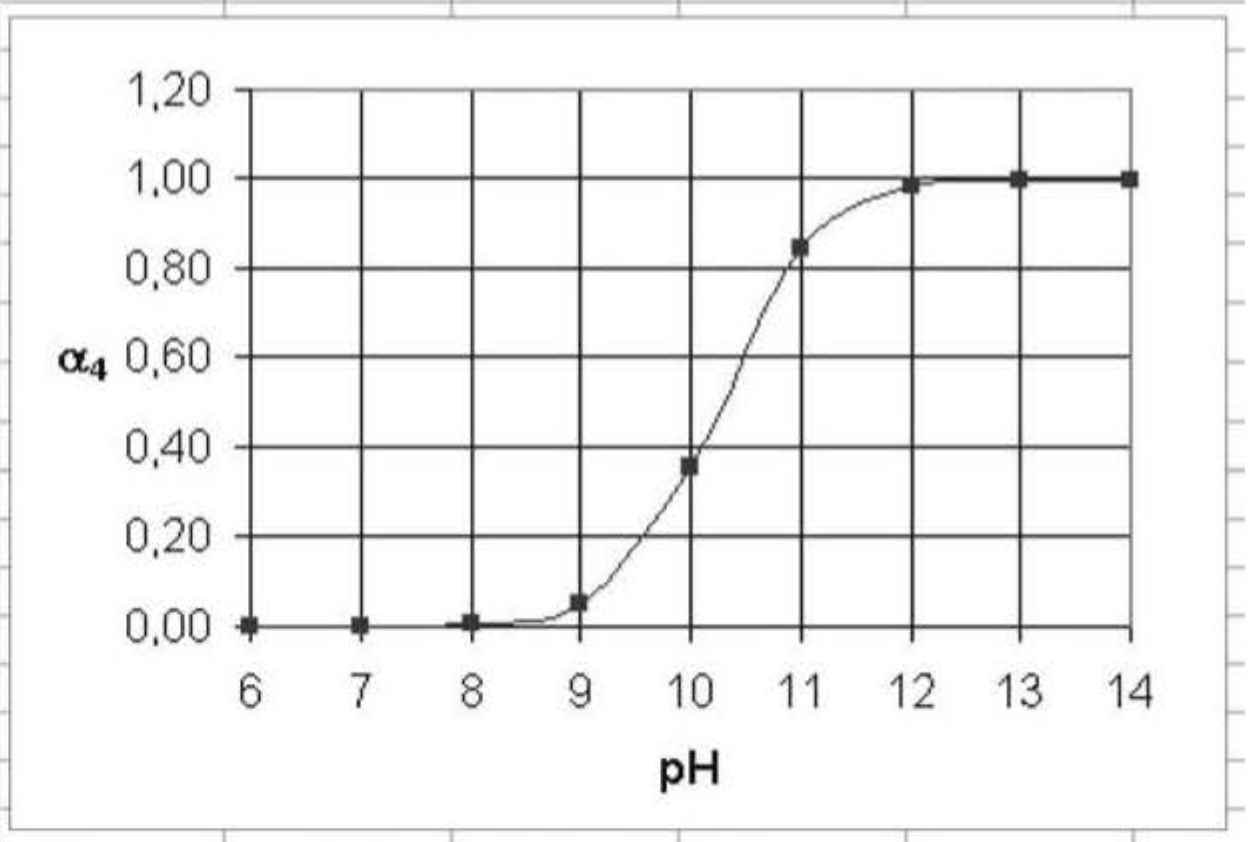


Figure 17-7 Feuille de calcul pour calculer α_4 de l'EDTA à diverses valeurs de pH. Notez que l'on entre dans la colonne B les constantes de dissociation de l'EDTA (titres dans la colonne A). Ensuite, on entre dans la colonne C les valeurs de pH pour lesquels on fait les calculs. La formule pour calculer le dénominateur *D* dans les équations 17-26 et 17-27 est placée dans la cellule D3 et copiée de D4 à D16. La colonne E contient l'équation pour calculer les valeurs de α_4 d'après l'équation 17-27. Le graphique représente α_4 en fonction du pH pour des pH compris entre 6 et 14.

La **figure 17-7** montre une feuille de calcul Excel pour calculer α_4 à diverses valeurs de pH à l'aide des équations 17-26 et 17-27. Notez la grande variation de α_4 avec le pH. Cette variation permet de modifier de façon spectaculaire la propriété complexante réelle de l'EDTA en changeant le pH. L'exemple 17-2 illustre la manière de calculer la concentration en Y^{4-} pour une solution de pH donné.

EXEMPLE 17-2

Calculez la concentration molaire en Y^{4-} dans une solution d'EDTA 0,0200 M tamponnée à pH 10,00.

Solution

À pH 10,00, α_4 vaut 0,35 (voir figure 17-4). Dès lors,

$$[Y^{4-}] = \alpha_4 c_T = 0{,}35 \times 0{,}0200 = 7{,}00 \cdot 10^{-3}\ \text{M}$$

Calcul de la concentration en cation dans les solutions d'EDTA

Lors des titrages par l'EDTA, on cherche la concentration d'un cation en fonction de la quantité de titrant (EDTA) ajouté. Avant le point d'équivalence, le cation est en excès et on peut trouver sa concentration à partir de l'équation stœchiométrique. Cependant, au point d'équivalence et dans la zone après le point d'équivalence, il faut utiliser la constante de formation conditionnelle du complexe pour calculer la concentration du cation. L'exemple 17-3 montre comment trouver la concentration en cation dans une solution d'un complexe de l'EDTA. L'exemple 17-4 illustre ce calcul lorsqu'il y a un excès d'EDTA.

EXEMPLE 17-3

Calculez la concentration d'équilibre en Ni^{2+} dans une solution où la concentration analytique en NiY^{2-} vaut 0,0150 M à pH (a) 3,0 et (b) 8,0.

Solution

À partir du tableau 17-4,

$$Ni^{2+} + Y^{4-} \rightleftharpoons NiY^{2-} \qquad K_{NiY} = \frac{[NiY^{2-}]}{[Ni^{2+}][Y^{4-}]} = 4{,}2 \cdot 10^{18}$$

La concentration d'équilibre en NiY^{2-} est égale à la concentration analytique du complexe moins la concentration perdue par sa dissociation. Cette dernière est égale à la concentration d'équilibre en Ni^{2+}. Dès lors,

$$[NiY^{2-}] = 0{,}0150 - [Ni^{2+}]$$

Si l'on suppose que $[Ni^{2+}] \ll 0{,}0150$ M, hypothèse certainement valable étant donné la valeur très élevée de la constante de formation du complexe, cette équation se simplifie en

$$[NiY^{2-}] \approx 0{,}0150 \text{ M}$$

Puisque le complexe est la seule source à la fois de Ni^{2+} et des différentes espèces d'EDTA,

$$[Ni^{2+}] = [Y^{4-}] + [HY^{3-}] + [H_2Y^{2-}] + [H_3Y^{-}] + [H_4Y] = c_T$$

En combinant cette égalité avec l'équation 17-25, on obtient

$$K'_{NiY} = \frac{[NiY^{2-}]}{[Ni^{2+}]c_T} = \frac{[NiY^{2-}]}{[Ni^{2+}]^2} = \alpha_4 K_{NiY}$$

(a) La feuille de calcul de la figure 17-7 indique que α_4 vaut $2{,}51 \cdot 10^{-11}$ à pH 3,0. Si l'on remplace cette valeur et la concentration en NiY^{2-} dans l'équation de K'_{MY}, on obtient

$$\frac{0{,}0150}{[Ni^{2+}]^2} = 2{,}5 \cdot 10^{-11} \times 4{,}2 \cdot 10^{18} = 1{,}05 \cdot 10^{8}$$

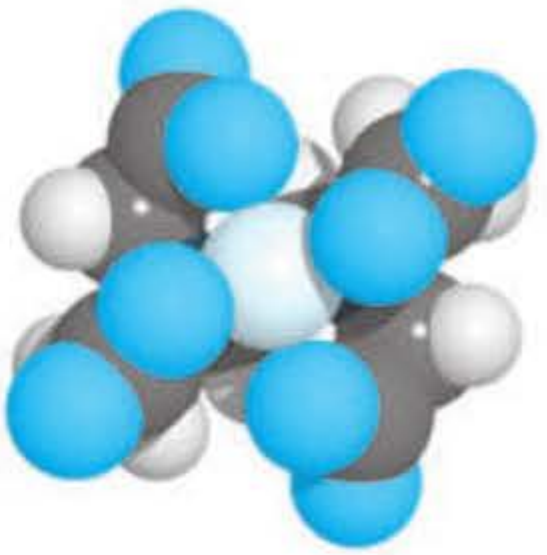
$$[Ni^{2+}] = \sqrt{1{,}43 \cdot 10^{-10}} = 1{,}2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

(b) À pH 8,0, α_4, et donc la constante conditionnelle, est beaucoup plus grand. Dès lors,

$$K'_{NiY} = 5{,}39 \cdot 10^{-3} \times 4{,}2 \cdot 10^{18} = 2{,}27 \cdot 10^{16}$$

et, en combinant avec l'équation de K'_{NiY}, on trouve

$$[Ni^{2+}] = \sqrt{\frac{0{,}0150}{2{,}27 \cdot 10^{16}}} = 8{,}1 \cdot 10^{-10} \text{ M}$$



Modèle moléculaire de NiY^{2-}. Ce complexe est typique des complexes stables que l'EDTA forme avec des ions métalliques. La constante de formation du complexe Ni^{2+} vaut $4{,}2 \cdot 10^{18}$.

Notez que, pour pH 3,0 comme pour pH 8,0, l'hypothèse $[Ni^{2+}] \ll 0{,}0150$ M est valable.

EXEMPLE 17-4

Calculez la concentration en Ni^{2+} dans une solution préparée en mélangeant 50,0 mL de Ni^{2+} 0,0300 M avec 50,0 mL d'EDTA 0,0500 M. Le mélange est tamponné à pH 3,0.

Solution

La solution contient un excès d'EDTA, et la concentration analytique du complexe est déterminée par la quantité de Ni^{2+} présente à l'origine. Dès lors,

$$c_{NiY^{2-}} = 50,0 \text{ mL} \times \frac{0,0300 \text{ M}}{100 \text{ mL}} = 0,0150 \text{ M}$$

$$c_{EDTA} = \frac{(50,0 \times 0,0500) \text{ mmol} - (50,0 \times 0,0300) \text{ mmol}}{100,0 \text{ mL}} = 0,0100 \text{ M}$$

De nouveau, on admet que $[Ni^{2+}] << [NiY^{2-}]$ de sorte que

$$[NiY^{2-}] = 0,0150 - [Ni^{2+}] \approx 0,0150 \text{ M}$$

À ce point, la concentration totale en EDTA non complexé est donnée par sa molarité c_{EDTA} :

$$c_T = c_{EDTA} = 0,0100 \text{ M}$$

Si l'on porte cette valeur dans l'équation 17-25, on obtient

$$K'_{NiY} = \frac{0,0150}{[Ni^{2+}] \times 0,0100} = \alpha_4 K_{NiY}$$

En utilisant la valeur de α_4 à pH 3,0 dans la figure 17-7, on obtient

$$[Ni^{2+}] = \frac{0,0150}{0,0100 \times 2,51 \cdot 10^{-11} \times 4,2 \cdot 10^{18}} = 1,4 \cdot 10^{-8} \text{ M}$$

Notez de nouveau que l'hypothèse $[Ni^{2+}] << [NiY^{2-}]$ est valable.

17D-4 Les courbes de titrage par l'EDTA

On peut utiliser les principes illustrés dans les exemples 17-3 et 17-4 pour établir la courbe de titrage d'un ion métallique par l'EDTA dans une solution à pH donné. L'exemple 17-5 montre comment utiliser une feuille de calcul pour construire la courbe de titrage.

EXEMPLE 17-5

Utilisez une feuille de calcul pour construire la courbe de titrage de pCa en fonction du volume d'EDTA pour 50,00 mL de Ca^{2+} 0,00500 M titrés par de l'EDTA 0,0100 M dans une solution tamponnée à pH 10,0.

Solution

Entrées initiales

La feuille de calcul est présentée à la **figure 17-8**. On entre le volume de Ca^{2+} dans la cellule B3, la concentration initiale en Ca^{2+} dans la cellule E2 et la concentration en EDTA dans la cellule E3. Dans les cellules A5 à A19, on entre les volumes pour lesquels on va calculer les valeurs de pCa.

On a également besoin de la constante de formation conditionnelle pour le complexe CaY. Cette constante se calcule à partir de la constante de formation du complexe (tableau 17-4) et de la valeur de α_4 pour l'EDTA à pH 10 (figure 17-7). En combinant ces valeurs avec l'équation 17-25, on obtient

$$K'_{CaY} = \frac{[CaY^{2-}]}{[Ca^{2+}]c_T} = \alpha_4 K_{CaY}$$
$$= 0{,}35 \times 5{,}0 \cdot 10^{10} = 1{,}75 \cdot 10^{10}$$

On entre cette valeur dans la cellule B2. Puisque la constante conditionnelle doit être utilisée dans des calculs ultérieurs, nous n'arrondissons pas les valeurs pour garder assez de chiffres significatifs.

Valeurs de pCa avant le point d'équivalence

La $[Ca^{2+}]$ initiale est la valeur qui est dans la cellule E2. C'est pourquoi on entre **`=E2`** dans la cellule B5. Le pCa initial se calcule en prenant le logarithme négatif de la $[Ca^{2+}]$ initiale, comme l'indique la documentation pour la cellule E5. On copie cette formule dans les cellules E6 à E19. Pour les autres entrées avant le point d'équivalence, la concentration d'équilibre de Ca^{2+} est égale à la somme des contributions de l'excès de cation non titré et de la dissociation du complexe, cette dernière étant numériquement égale à c_T. En général, c_T est négligeable par rapport à la concentration analytique de l'ion calcium non complexé. Dès lors, après addition de 5,00 mL de réactif,

	A	B	C	D	E
1	**Titrage de Ca^{2+} par l'EDTA à pH 10,00**				
2	K'_{CaY}	1,75E+10		c_{Ca2+}	0,00500
3	Vol. Ca^{2+} /mL	50,00		c_{EDTA}	0,0100
4	**Vol. EDTA /mL**	**$[Ca^{2+}]$/M**	**$[CaY^{2-}]$/M**	**c_T**	**pCa**
5	0,00	0,00500			2,30
6	5,00	3,64E-03			2,44
7	10,00	2,50E-03			2,60
8	15,00	1,54E-03			2,81
9	20,00	7,14E-04			3,15
10	24,00	1,35E-04			3,87
11	25,00	4,36E-07	0,003333		6,36
12	26,00	1,43E-09	0,003289	0,000132	8,85
13	30,00	2,86E-10	0,003125	0,000625	9,54
14	35,00	1,43E-10	0,002941	0,001176	9,85
15	40,00	9,52E-11	0,002778	0,001667	10,02
16	45,00	7,14E-11	0,002632	0,002105	10,15
17	50,00	5,71E-11	0,002500	0,002500	10,24
18	55,00	4,76E-11	0,002381	0,002857	10,32
19	60,00	4,08E-11	0,002273	0,003182	10,39
20	**Documentation**				
21	Cellule B6=($B$3*$E$2-A6*$E$3)/($B$3+A6)				
22	Cellule B11=RACINE((($B$3*$E$2)/($B$3+A11))/$B$2)				
23	Cellule B12=C12/(D12*$B$2)				
24	Cellule C11=($B$3*$E$2)/($B$3+A11)				
25	Cellule D12=(A12*$E$3-$B$3*$E$2)/($B$3+A12)				
26	Cellule E5=-LOG10(B5)				

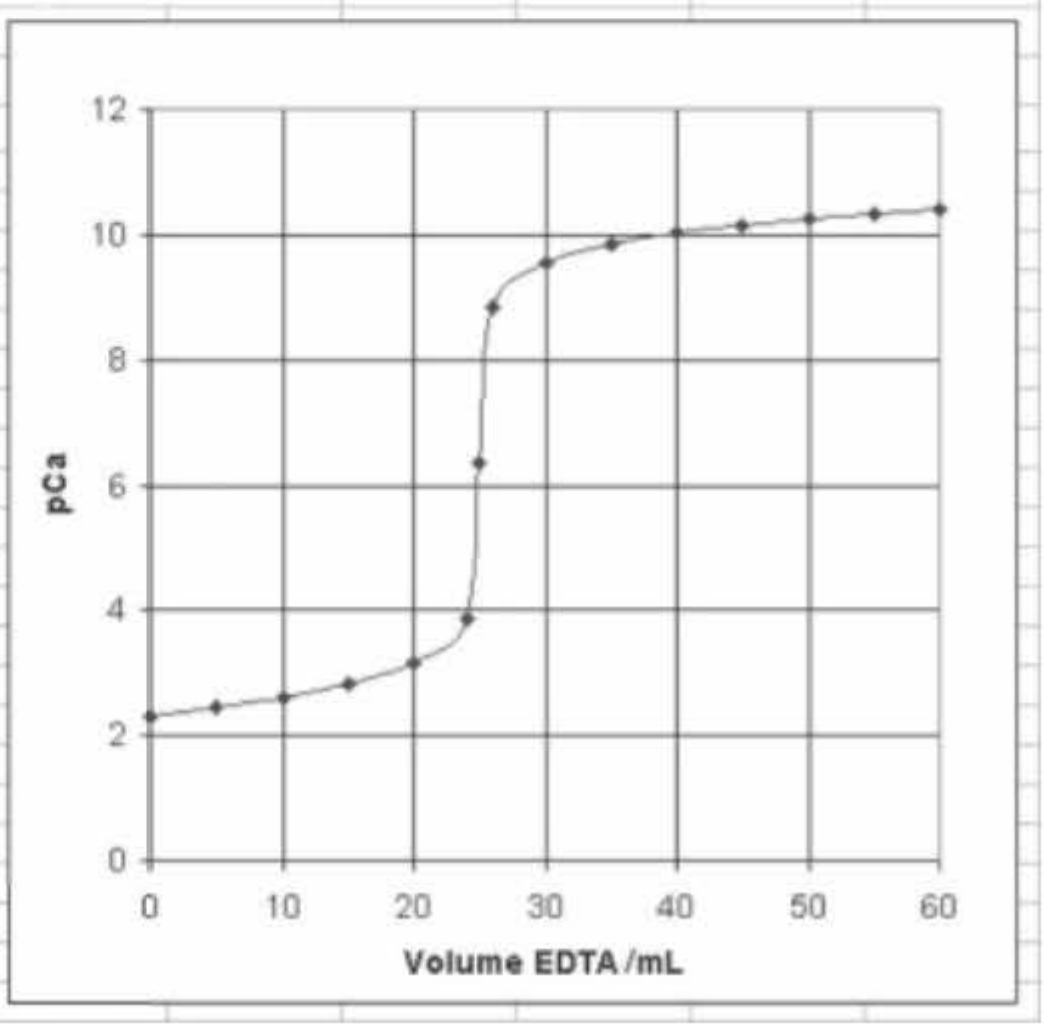


Figure 17-8 Feuille de calcul pour le titrage de 50,00 mL de Ca^{2+} 0,00500 M par de l'EDTA 0,0100 M dans une solution tamponnée à pH 10,00.

$$[Ca^{2+}] = \frac{50{,}00 \times 0{,}00500 - 5{,}00 \times 0{,}01000}{50{,}00 + 5{,}00} + c_T$$

$$\approx \frac{50{,}00 \times 0{,}00500 - 5{,}00 \times 0{,}01000}{50{,}00 + 5{,}00} \text{ M}$$

On entre donc dans la cellule B6 la formule montrée dans la documentation de la feuille de calcul. Il est conseillé de vérifier que la formule de la feuille de calcul est équivalente à l'expression de $[Ca^{2+}]$ ci-dessus. Le volume de titrant (A6) est la seule valeur qui change dans la zone avant le point d'équivalence. On calcule les autres valeurs de pCa avant le point d'équivalence en copiant la formule de la cellule B6 dans les cellules B7 à B10.

Le pCa au point d'équivalence

Au point d'équivalence (25,00 mL d'EDTA), on suit la méthode décrite dans l'exemple 17-3, et on calcule d'abord la concentration analytique de CaY^{2-} :

$$c_{CaY^{2+}} = \frac{(50{,}00 \times 0{,}00500) \text{ mmol}}{(50{,}00 + 25{,}00) \text{ mL}}$$

La seule source d'ions Ca^{2+} est la dissociation du complexe. En outre, la concentration en Ca^{2+} doit être égale à c_T, la somme des concentrations des espèces non complexées d'EDTA. Dès lors,

$$[Ca^{2+}] = c_T \qquad \text{et} \qquad [CaY^{2-}] = c_{CaY^{2-}} - [Ca^{2+}] \approx c_{CaY^{2-}}$$

On entre donc la formule de $[CaY^{2-}]$ dans la cellule C11. Il est également facile de vérifier cette formule. Pour obtenir $[Ca^{2+}]$, on remplace dans l'expression de K'_{CaY}

$$K'_{CaY} = \frac{[CaY^{2-}]}{[Ca^{2+}]c_T} \approx \frac{c_{CaY^{2-}}}{[Ca^{2+}]^2}$$

$$[Ca^{2+}] = \sqrt{\frac{c_{CaY^{2-}}}{K'_{CaY}}}$$

On entre dans la cellule B11 la formule correspondant à cette expression.

pCa après le point d'équivalence

Au-delà du point d'équivalence, les concentrations analytiques en CaY^{2-} et en EDTA s'obtiennent directement à partir de la stœchiométrie. Puisqu'il y a un excès d'EDTA, on effectue un calcul semblable à celui de l'exemple 17-4. Ainsi, après l'addition de 26,00 mL d'EDTA, on peut écrire

$$c_{CaY^{2-}} = \frac{(50{,}00 \times 0{,}00500) \text{ mmol}}{(50{,}00 + 26{,}00) \text{ mL}}$$

$$c_{EDTA} = \frac{(26{,}00 \times 0{,}0100) \text{ mL} - (50{,}00 \times 0{,}00500) \text{ mL}}{76{,}00 \text{ mL}}$$

On peut également écrire l'approximation

$$[CaY^{2-}] = c_{CaY^{2-}} - [Ca^{2+}] \approx c_{CaY^{2-}} = \frac{(50{,}00 \times 0{,}00500) \text{ mmol}}{(50{,}00 + 26{,}00) \text{ mL}}$$

Notez que cette expression est la même que celle qu'on a entrée dans la cellule C11. C'est pourquoi on copie cette équation dans la cellule C12. On note également que $[CaY^{2-}]$ sera donné par la même expression (en faisant varier le volume) pendant le reste du titrage. Dès lors, on copie la cellule C12 dans les cellules C13 à C19. On peut aussi faire l'approximation

$$c_T = c_{EDTA} + [Ca^{2+}] \approx c_{EDTA} = \frac{(26{,}00 \times 0{,}0100)\ \text{mL} - (50{,}00 \times 0{,}00500)\ \text{mL}}{76{,}00\ \text{mL}}$$

On entre cette formule dans la cellule D12 et on la copie dans les cellules D13 à D19.

Pour calculer $[Ca^{2+}]$, on remplace c_T dans l'expression de la constante de formation conditionnelle et on obtient

$$K'_{CaY} = \frac{[CaY^{2-}]}{[Ca^{2+}] \times c_T} \approx \frac{c_{CaY^{2-}}}{[Ca^{2+}] \times c_{EDTA}}$$

$$[Ca^{2+}] = \frac{c_{CaY^{2-}}}{c_{EDTA} \times K'_{CaY}}$$

Dès lors, dans la cellule B12, la $[Ca^{2+}]$ se calcule à partir des valeurs des cellules C12 et D12. On copie cette formule dans les cellules B13 à B19 et on trace la courbe de titrage montrée dans la figure 17-8.

Résumé de la feuille de calcul Dans le chapitre 9 de *Applications of Microsoft ® Excel in Analytical Chemistry*, 2e éd., les valeurs de α pour l'EDTA sont calculées et utilisées pour tracer un graphique de diagramme de distribution. On considère également le titrage de l'acide tétraprotique EDTA par une base.

La courbe *A* de la **figure 17-9** est un graphique des données du titrage de l'exemple 17-5. La courbe *B* est la courbe de titrage d'une solution d'ions magnésium dans des conditions identiques. La constante de formation du complexe de l'EDTA avec le magnésium est plus petite que celle du complexe avec le calcium, ce qui est lié à un plus petit saut de sa fonction p dans la région du point d'équivalence.

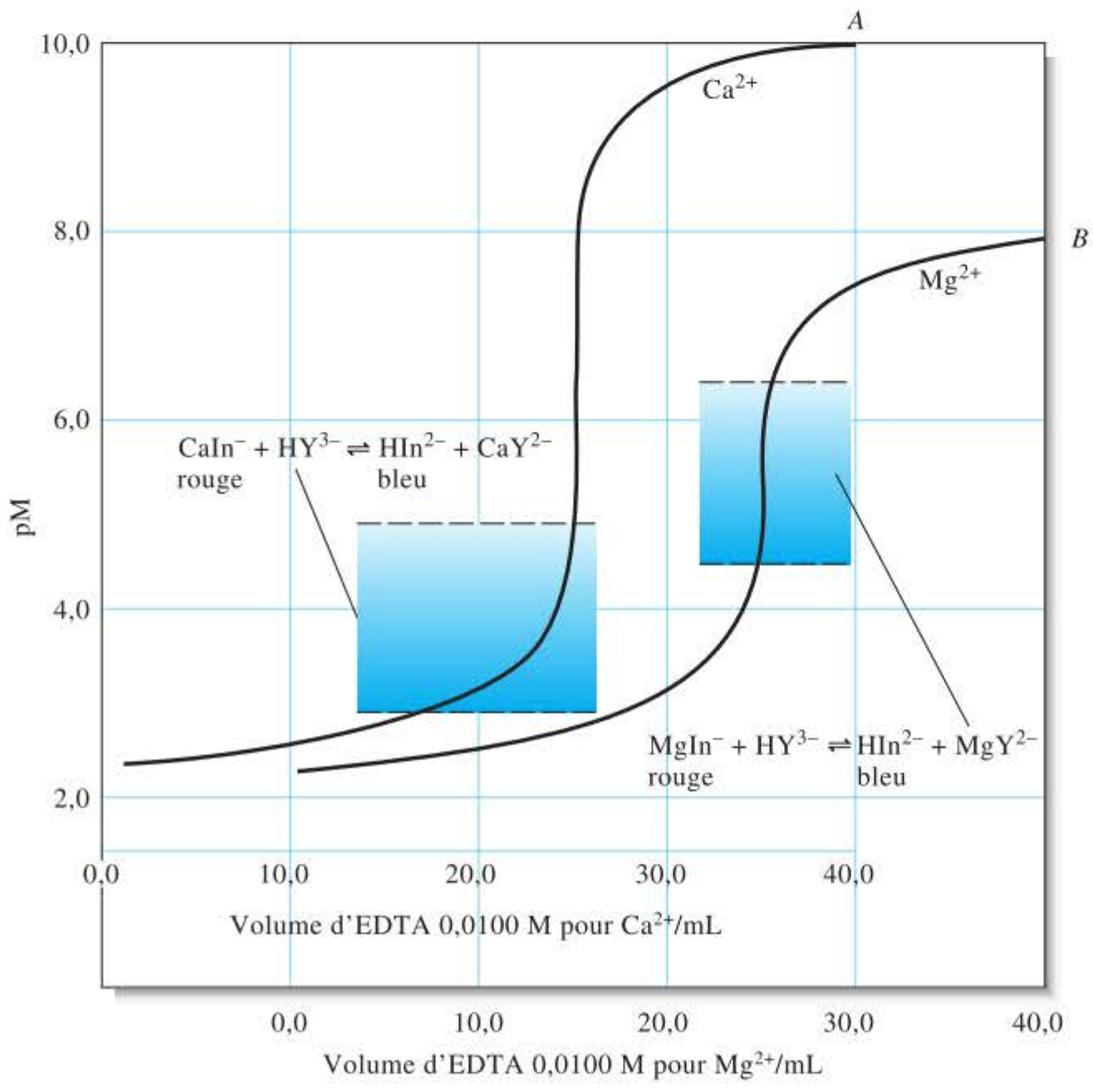


Figure 17-9 Courbes de titrage par l'EDTA de 50,00 mL de solutions 0,00500 M en Ca^{2+} ($K'_{CaY} = 1{,}75 \cdot 10^{10}$) et en Mg^{2+} ($K'_{MgY} = 1{,}72 \cdot 10^{8}$) à pH 10. Notez que, à cause de sa plus grande constante de formation, la réaction de l'ion calcium avec l'EDTA est plus complète et qu'il y a un plus grand saut de pM dans la région du point d'équivalence. La surface ombrée indique la zone de virage du noir d'ériochrome T.

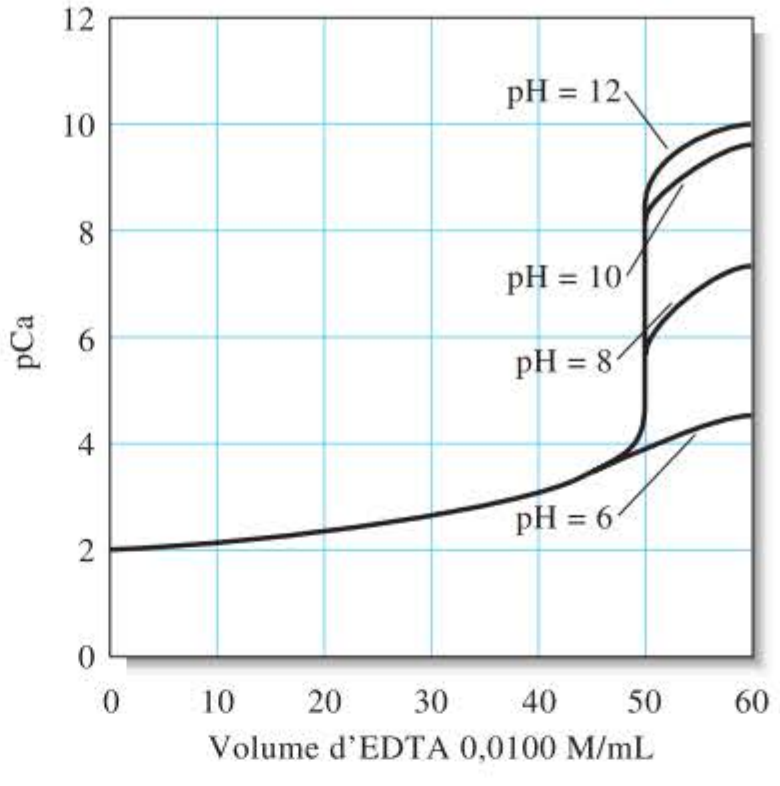


Figure 17-10 Influence du pH sur le titrage de 50,0 mL de Ca^{2+} 0,0100 M par de l'EDTA 0,0100 M. Notez que le point de fin de titrage devient moins net quand le pH diminue parce que la réaction de formation du complexe est moins complète dans ce cas.

La **figure 17-10** présente des courbes de titrage de l'ion calcium dans des solutions tamponnées à différents pH. Rappelons que α_4, et donc K'_{CaY}, diminue avec le pH. La constante d'équilibre moins favorable conduit à un plus petit saut de pCa dans la région du point d'équivalence. La figure 17-10 montre que, pour obtenir un point de fin de titrage valable pour le calcium, il faut un pH d'au moins 8,0. Toutefois, comme on le voit sur la **figure 17-11**, les cations qui ont les plus grandes constantes de formation donnent de bons points de fin de titrage même en milieu acide. Si l'on admet que la constante conditionnelle doit valoir au moins 10^6 pour obtenir un point de fin de titrage valable avec une solution 0,01 M d'ion métallique, on peut calculer le pH minimum requis.[3] La **figure 17-12** montre la valeur minimale de pH pour un point de fin de titrage satisfaisant pour divers ions métalliques en l'absence d'autres agents complexants. Notez qu'un environnement légèrement acide convient pour beaucoup de cations divalents de métaux lourds et que le titrage d'ions tels que le fer(III) et l'indium(III) doit s'effectuer en milieu très acide.

Résumé de la feuille de calcul La courbe de titrage de Ca^{2+} par l'EDTA est établie tant d'un point de vue stœchiométrique que par une équation maîtresse dans le chapitre 9 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*, 2e éd.. On examine l'effet du pH sur la forme et sur le point de fin de titrage de la courbe.

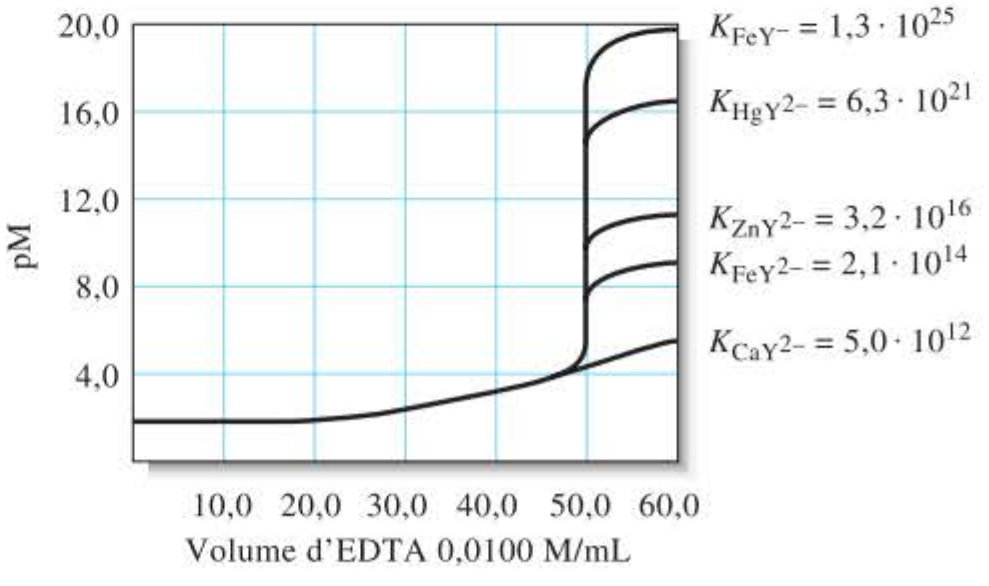


Figure 17-11 Courbes de titrage de 50,0 mL de solutions 0,0100 M de divers cations à pH 6,0.

[3] C. N. Reilly et R. W. Schmid, *Anal. Chem.*, **1958**, *30*, 947, **DOI:** 10.1021/ac60137a022

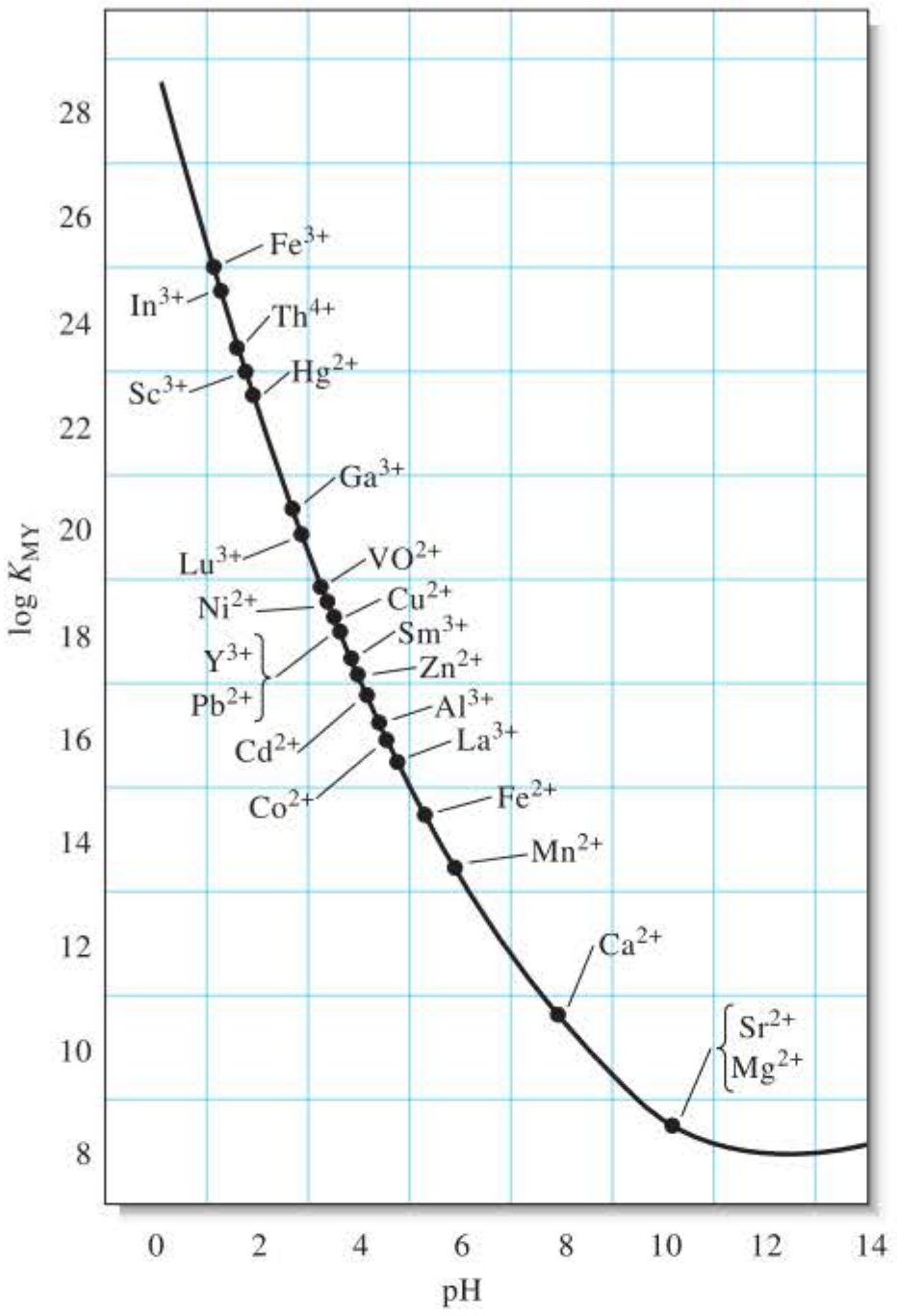


Figure 17-12 pH minimum requis pour réaliser le titrage satisfaisant de divers cations par l'EDTA. (Reproduit (adapté) avec autorisation de C. N. Reilly et R. W. Schmid, *Anal. Chem.*, **1958,** *30,* 947, **DOI:** 10.1021/ac60137a022. Copyright 1958 *American Chemical Society.*)

17D-5 Effet d'autres agents complexants sur les courbes de titrage par l'EDTA

De nombreux cations forment des précipités d'oxydes hydratés (hydroxydes, oxydes ou oxyhydroxydes) lorsqu'on élève le pH au niveau requis pour le titrage par l'EDTA. Lorsqu'on rencontre ce problème, il faut utiliser un agent complexant auxiliaire pour garder le cation en solution. Par exemple, on titre habituellement le zinc(II) dans un milieu de concentration relativement élevée en ammoniac et en chlorure d'ammonium. Ces espèces tamponnent la solution à un pH qui assure une réaction complète entre le cation et le titrant. En outre, l'ammoniac forme des complexes ammine avec le zinc(II) et empêche la formation de l'hydroxyde de zinc très peu soluble, surtout en début de titrage. Une description plus correcte de la réaction est alors

$$Zn(NH_3)_4^{2+} + HY^{3-} \rightarrow ZnY^{2-} + 3NH_3 + NH_4^+$$

La solution contient aussi d'autres espèces zinc/ammoniac comme $Zn(NH_3)_3^{2+}$, $Zn(NH_3)_2^{2+}$ et $Zn(NH_3)^{2+}$. Le calcul du pZn dans une solution qui contient de l'ammoniac doit tenir compte de ces espèces, comme le montre l'encadré 17-5. Qualitativement, la complexation d'un cation par un réactif complexant auxiliaire rend les valeurs de pM avant l'équivalence plus grandes qu'en l'absence de ce réactif.

La **figure 17-13** montre deux courbes théoriques de titrage du zinc(II) par l'EDTA à pH 9,00. La concentration d'équilibre de l'ammoniac est 0,100 M pour l'une et 0,0100 M pour l'autre. Notez que, plus la concentration en ammoniac est élevée, plus le saut de pZn près du point d'équivalence est réduit. Par conséquent, la concentration des réactifs complexants auxiliaires doit toujours être maintenue au minimum requis

Dans les titrages par l'EDTA, on doit souvent utiliser des agents complexants auxiliaires pour empêcher la précipitation de l'analyte sous forme d'oxyde hydraté. Ces réactifs rendent les points de fin de titrage moins nets.

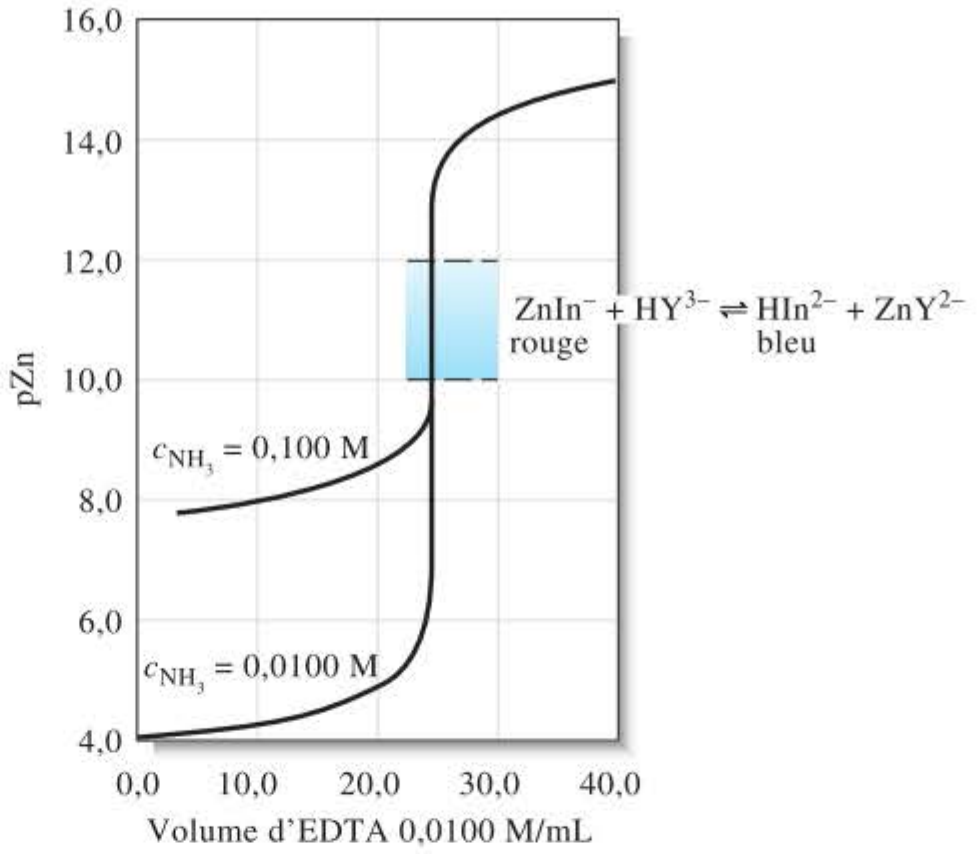


Figure 17-13 Influence de la concentration en ammoniac sur le point de fin de titrage de 50,0 mL de Zn^{2+} 0,00500 M. Les solutions sont tamponnées à pH 9,00. La surface ombrée indique la zone de virage du noir d'ériochrome T. Notez que l'ammoniac réduit le saut de pZn dans la zone du point d'équivalence.

pour empêcher la précipitation de l'analyte. Notez que l'agent complexant auxiliaire n'affecte pas le pZn au-delà du point d'équivalence. Il faut aussi garder à l'esprit que α_4, et donc le pH, jouent un rôle important sur cette partie de la courbe de titrage (voir figure 17-10).

ENCADRÉ 17-5

Les courbes de titrage par l'EDTA en présence d'un agent complexant

On peut décrire les effets d'un réactif complexant auxiliaire par une méthode semblable à celle qui a été utilisée pour déterminer l'influence du pH sur les courbes de titrage par l'EDTA. Dans ce cas, on définit une quantité α_M qui est analogue à α_4 :

$$\alpha_M = \frac{[M^{n+}]}{c_M} \qquad (17\text{-}28)$$

où c_M est la somme des concentrations des espèces qui contiennent l'ion métallique *à l'exclusion* de celles qui sont combinées avec l'EDTA. Pour des solutions contenant du zinc(II) et de l'ammoniac,

$$\begin{aligned} c_M = {} & [Zn^{2+}] + [Zn(NH_3)^{2+}] + [Zn(NH_3)_2^{2+}] \\ & + [Zn(NH_3)_3^{2+}] + [Zn(NH_3)_4^{2+}] \end{aligned} \qquad (17\text{-}29)$$

On peut exprimer la valeur de α_M en fonction de la concentration en ammoniac et des constantes de formation des divers complexes ammine comme on le décrit pour une réaction générale métal-ligand dans l'encadré 17-1. On obtient une équation analogue à l'équation 17-9 :

$$\alpha_M = \frac{1}{1 + \beta_1[NH_3] + \beta_2[NH_3]^2 + \beta_3[NH_3]^3 + \beta_4[NH_3]^4} \qquad (17\text{-}30)$$

Enfin, on obtient une constante conditionnelle pour l'équilibre entre l'EDTA et le zinc(II) dans un tampon ammoniac-chlorure d'ammonium en combinant les équations 17-28 et 17-25.

$$K''_{ZnY} = \alpha_4 \alpha_M K_{ZnY} = \frac{[ZnY^{2-}]}{c_M c_T} \qquad (17\text{-}31)$$

La nouvelle constante conditionnelle K''_{ZnY} n'est valable qu'à une seule concentration en ammoniac et un seul pH.

Pour montrer comment utiliser les équations 17-28 à 17-31 pour obtenir une courbe de titrage, on calcule le pZn de solutions préparées en ajoutant 20,0, 25,0 et 30,0 mL d'EDTA 0,0100 M à 50,0 mL de Zn^{2+} 0,00500 M. On suppose que les solutions de Zn^{2+} et d'EDTA sont toutes deux 0,100 M en NH_3 et 0,175 M en NH_4Cl pour avoir un pH constant de 9,0.

Dans l'appendice 4, on trouve que les logarithmes des constantes de formation successives des quatre complexes du zinc avec l'ammoniac valent respectivement 2,21, 2,29, 2,36 et 2,03. Dès lors,

$$\beta_1 = 10^{2,21} = 1,62 \cdot 10^2$$

$$\beta_2 = 10^{(2,21 + 2,29)} = 3,16 \cdot 10^4$$

$$\beta_3 = 10^{(2,21 + 2,29 + 2,36)} = 7,24 \cdot 10^6$$

$$\beta_4 = 10^{(2,21 + 2,29 + 2,36 + 2,03)} = 7,76 \cdot 10^8$$

Calcul de la constante conditionnelle

On peut calculer une valeur de α_M à partir de l'équation 17-30 en admettant que la concentration molaire en ammoniac est pratiquement égale à sa concentration analytique ; dès lors, si $[NH_3] \approx c_{NH_3} = 0,100$ M,

$$\alpha_M = \frac{1}{1+162 \times 0,100 + 3,16 \cdot 10^4 \times (0,100)^2 + 7,24 \cdot 10^6 \times (0,100)^3 + 7,76 \cdot 10^8 \times (0,100)^4}$$

$$= 1,17 \cdot 10^{-5}$$

On trouve la valeur de K_{ZnY} dans le tableau 17-4, et la valeur de α_4 pour un pH de 9,0 dans la figure 17-7. En remplaçant ces valeurs dans l'équation 17-31, on obtient

$$K''_{ZnY} = 5,21 \cdot 10^{-2} \times 1,17 \cdot 10^{-5} \times 3,2 \cdot 10^{16} = 1,9 \cdot 10^{10}$$

Calcul de pZn après addition de 20,0 mL d'EDTA

À ce point, une partie du zinc a été complexée par l'EDTA. Le reste est présent sous forme de Zn^{2+} et de ses quatre complexes ammine. Par définition, la somme des concentrations de ces cinq espèces est égale à c_M. Dès lors,

$$c_M = \frac{50,0 \times 0,00500 - 20,0 \times 0,0100}{50,0 + 20,0} = 7,14 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

En portant cette valeur dans l'équation 17-28, on obtient

$$[Zn^{2+}] = c_M \alpha_M = 7,14 \cdot 10^{-4} \times 1,17 \cdot 10^{-5} = 8,35 \cdot 10^{-9} \text{ M}$$

$$pZn = 8,08$$

Calcul de pZn après addition de 25,0 mL d'EDTA

L'addition de 25,0 mL correspond au point d'équivalence, et la concentration analytique en ZnY^{2-} vaut

$$c_{ZnY^{2-}} = \frac{50,0 \times 0,00500}{50,0 + 25,0} = 3,33 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

La somme des concentrations des diverses espèces de zinc non combinées avec l'EDTA est égale à la somme des concentrations des diverses espèces d'EDTA non complexées :

$$c_M = c_T$$

et

$$[ZnY^{2-}] = 3{,}33 \cdot 10^{-3} - c_M \approx 3{,}33 \cdot 10^{-3}\ M$$

En portant cette valeur dans l'équation 17-31, on a

$$K''_{ZnY} = \frac{3{,}33 \cdot 10^{-3}}{c_M^2} = 1{,}9 \cdot 10^{10}$$

$$c_M = 4{,}19 \cdot 10^{-7}\ M$$

Avec l'équation 17-28, on obtient

$$[Zn^{2+}] = c_M \alpha_M = 4{,}19 \cdot 10^{-7} \times 1{,}17 \cdot 10^{-5} = 4{,}90 \cdot 10^{-12}\ M$$

$$pZn = 11{,}31$$

Calcul de pZn après addition de 30,0 mL d'EDTA

Dans ce cas, la solution contient un excès d'EDTA,

$$c_{EDTA} = c_T = \frac{30{,}0 \times 0{,}0100 - 50{,}0 \times\ 0{,}00500}{50{,}0 + 30{,}0} = 6{,}25 \cdot 10^{-4}\ M$$

et puisque pratiquement tout le Zn^{2+} de départ est complexé,

$$c_{ZnY^{2-}} = [ZnY^{2-}] = \frac{50{,}0 \times 0{,}00500}{80{,}0} = 3{,}12 \cdot 10^{-3}\ M$$

À partir de l'équation 17-31, on obtient

$$c_M = \frac{[ZnY^{2-}]}{c_T K''_{ZnY}} = \frac{3{,}12 \cdot 10^{-3}}{6{,}25 \cdot 10^{-4} \times 1{,}9 \cdot 10^{10}} = 2{,}63 \cdot 10^{-10}\ M$$

et, utilisant l'équation 17-28,

$$[Zn^{2+}] = c_M \alpha_M = 2{,}63 \cdot 10^{-10} \times 1{,}17 \cdot 10^{-5} = 3{,}07 \cdot 10^{-15}\ M$$

$$pZn = 14{,}51$$

17D-6 Les indicateurs pour les titrages par l'EDTA

Environ 200 composés organiques ont été testés comme indicateurs pour le titrage d'ions métalliques par l'EDTA. La plupart des indicateurs usuels sont donnés par Dean.[4] En général, ces indicateurs sont des colorants organiques qui forment des chélates colorés avec les ions métalliques dans un domaine de pM qui est caractéristique du cation et du colorant. Ces complexes, souvent très colorés, sont détectables visuellement à des concentrations de l'ordre de 10^{-6} à 10^{-7} M.

[4] J. A. Dean, *Analytical Chemistry Handbook*, New York : McGraw-Hill, 1995, p. 3.95.

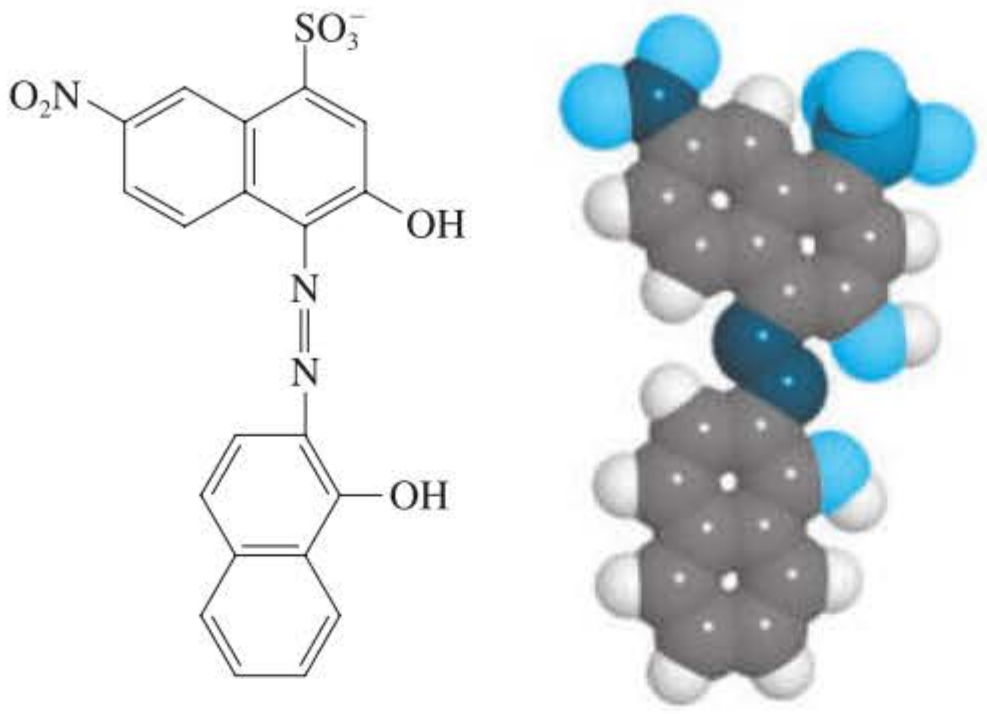


Figure 17-14 Structure et modèle moléculaire du noir d'ériochrome T. Ce composé contient un groupement acide sulfonique qui se dissocie complètement dans l'eau et deux groupements phénoliques qui ne se dissocient que partiellement.

Le noir d'ériochrome T est un indicateur d'ion métallique qui est utilisé pour le titrage de plusieurs cations courants. La formule structurelle du noir d'ériochrome T est représentée sur la **figure 17-14**. Son comportement en tant qu'acide faible est décrit par les équations

$$\underset{\text{rouge}}{H_2O + H_2In^-} \rightleftharpoons \underset{\text{bleu}}{HIn^{2-}} + H_3O^+ \qquad K_1 = 5 \cdot 10^{-7}$$

$$\underset{\text{bleu}}{H_2O + HIn^{2-}} \rightleftharpoons \underset{\text{orange}}{In^{3-}} + H_3O^+ \qquad K_2 = 2{,}8 \cdot 10^{-12}$$

Notez que les acides et leurs bases conjuguées ont des couleurs différentes. Le noir d'ériochrome T se comporte donc à la fois comme un indicateur acido-basique et comme un indicateur d'ion métallique.

Les complexes métalliques du noir d'ériochrome T sont généralement rouges, comme H_2In^-. Pour la détection d'ions métalliques, il faut donc ajuster le pH à 7 ou plus pour que la forme bleue, HIn^{2-}, prédomine en l'absence d'ion métallique. Avant le point d'équivalence du titrage, l'indicateur complexe l'excès d'ion métallique, et la solution est rouge. Dès que l'EDTA est en léger excès, la solution vire au bleu par suite de la réaction

$$\underset{\text{rouge}}{MIn^-} + HY^{3-} \rightleftharpoons \underset{\text{bleu}}{HIn^{2-}} + MY^{2-}$$

Le noir d'ériochrome T forme des complexes rouges avec plus de deux douzaines d'ions métalliques, mais les constantes de formation de seulement quelques-uns conviennent pour la détection de points de fin de titrage. Comme le montre l'exemple 17-6, on peut déterminer l'applicabilité d'un indicateur à un titrage par l'EDTA à partir du saut de pM dans la zone du point d'équivalence si l'on connaît la constante de formation du complexe métal-indicateur.[5]

EXEMPLE 17-6

Déterminez les zones de virage du noir d'ériochrome T pour les titrages de Mg^{2+} et de Ca^{2+} à pH 10,0 sachant que (a) la deuxième constante d'acidité de l'indicateur vaut

$$HIn^{2-} + H_2O \rightleftharpoons In^{3-} + H_3O^+ \qquad K_2 = \frac{[H_3O^+][In^{3-}]}{[HIn^{2-}]} = 2{,}8 \cdot 10^{-12}$$

[5] C. N. Reilly et R. W. Schmid, *Anal. Chem.*, **1959,** *31,* 887, **DOI**: 10.1021/ac60137a022.

(b) la constante de formation de $MgIn^-$ vaut

$$Mg^{2+} + In^{3-} \rightleftharpoons MgIn^- \qquad K_f = \frac{[MgIn^-]}{[Mg^{2+}][In^{3-}]} = 1{,}0 \cdot 10^7$$

et (c) la constante analogue pour Ca^{2+} vaut $2{,}5 \cdot 10^5$.

Solution

Comme on l'a fait auparavant (paragraphe 14A-1), on admet qu'il faut que le rapport des concentrations des deux espèces colorées soit au moins égal à 10 pour que le virage d'un indicateur soit détectable ; donc, on détecte un virage lorsque $[MgIn^-]/[HIn^{2-}]$ passe de 10 à 0,10. Le produit de K_2 de l'indicateur par K_f de $MgIn^-$ contient ce rapport :

$$\frac{[MgIn^-][H_3O^+]}{[HIn^{2-}][Mg^{2+}]} = 2{,}8 \cdot 10^{-12} \times 1{,}0 \cdot 10^7 = 2{,}8 \cdot 10^{-5}$$

En remplaçant $[H_3O^+]$ par $1{,}0 \cdot 10^{-10}$, et le rapport par 10 puis par 0,10, on détermine le domaine de $[Mg^{2+}]$ pour lequel on observe le virage :

$$[Mg^{2+}] = 3{,}6 \cdot 10^{-5}\ M \qquad \text{à} \qquad 3{,}6 \cdot 10^{-7}\ M$$

$$pMg = 5{,}4 \pm 1{,}0$$

En procédant de la même manière, on établit que le domaine de pCa vaut $3{,}8 \pm 1{,}0$.

Les domaines de virage du magnésium et du calcium sont indiqués sur les courbes de titrage de la figure 17-9. Comme on peut le voir, le noir d'ériochrome T est idéal pour le magnésium, mais ne convient pas pour le calcium. Notez que la constante de formation de $CaIn^-$ ne vaut qu'1/40 de celle de $MgIn^-$. Par conséquent, une fraction significative de $CaIn^-$ se transforme en HIn^{2-} bien avant l'équivalence. Un calcul semblable montre que le noir d'ériochrome T convient aussi parfaitement pour le titrage du zinc par l'EDTA (voir figure 17-13).

Une limitation du noir d'ériochrome T est que ses solutions se décomposent lentement au cours du temps. Les solutions de calmagite (**figure 17-15**), un indicateur dont le comportement est pratiquement identique à celui du noir d'ériochrome T, ne présentent pas cet inconvénient. On a mis au point de nombreux autres indicateurs

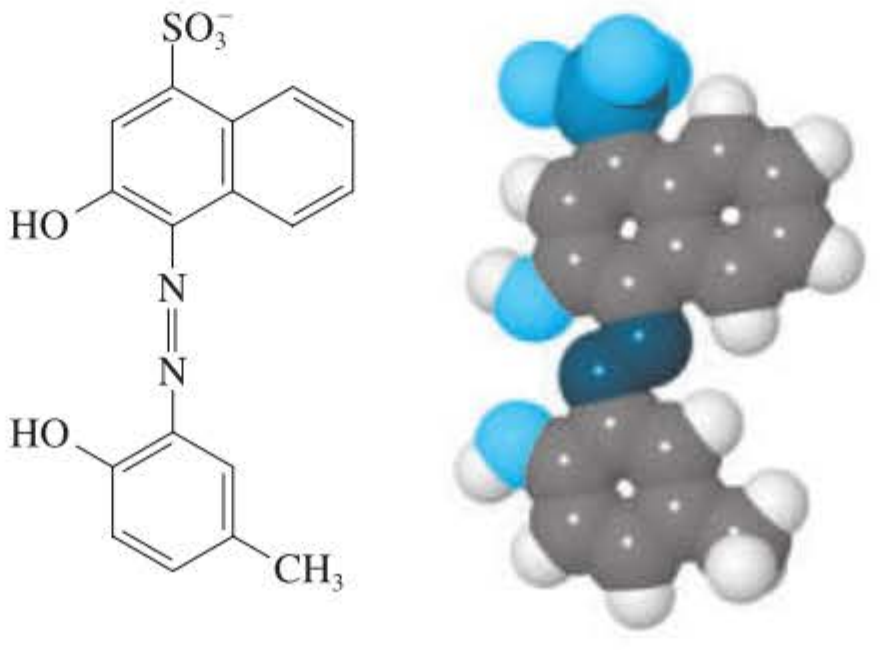


Figure 17-15 Structure et modèle moléculaire de la calmagite. Notez la similitude avec le noir d'ériochrome T (voir figure 17-14).

pour les titrages par l'EDTA.[6] Contrairement au noir d'ériochrome T, certains de ces indicateurs peuvent s'utiliser en milieu très acide.

17D-7 Les méthodes de titrage utilisant l'EDTA

Les paragraphes suivants décrivent plusieurs méthodes de dosage de cations par l'EDTA.

❮ Les titrages directs en présence d'un indicateur d'ion métallique sont les plus simples et les plus aisément adaptables. On emploie également des méthodes qui utilisent l'addition d'un ion métallique.

Titrage direct

On peut doser beaucoup de métaux par titrage avec des solutions étalons d'EDTA. Certaines méthodes sont basées sur des indicateurs sensibles à l'analyte même, alors que d'autres sont basées sur l'ajout d'un ion métallique.

Méthodes basées sur les indicateurs de l'analyte. Dean[7] a établi une liste de près de 40 ions métalliques que l'on peut doser par titrage direct par l'EDTA en présence d'indicateurs d'ions métalliques. La méthode directe ne s'applique pas à tous les cations soit parce qu'il n'existe pas d'indicateur ayant une zone de transition appropriée, soit parce que la réaction entre l'ion métallique et l'EDTA est tellement lente qu'elle rend le titrage impraticable.

Méthodes basées sur les indicateurs d'un ion métallique supplémentaire. Lorsqu'on ne dispose pas d'un bon indicateur, on peut ajouter une petite quantité d'un cation métallique qui forme avec l'EDTA un complexe moins stable que celui du cation à doser et pour lequel on dispose d'un bon indicateur. Par exemple, les indicateurs de l'ion calcium sont généralement moins satisfaisants que ceux qui s'appliquent à l'ion magnésium. C'est pourquoi on ajoute souvent à la solution d'EDTA une petite quantité de chlorure de magnésium qui sera utilisée pour le dosage du calcium en présence de noir d'ériochrome T. Au début du titrage, les ions magnésium sont déplacés du complexe qu'ils forment avec l'EDTA par les ions calcium et sont donc libres de se combiner avec le noir d'ériochrome T, ce qui colore la solution en rouge. Cependant, lorsque tous les ions calcium ont été complexés, les ions magnésium libérés peuvent se combiner à nouveau avec l'EDTA et l'on observe le point de fin de titrage. Cette méthode nécessite l'étalonnage de la solution d'EDTA à l'aide d'un étalon primaire de carbonate de calcium.

Méthodes potentiométriques. On peut utiliser des mesures de potentiel pour détecter des points de fin de titrage lors du dosage par l'EDTA des ions métalliques pour lesquels on dispose d'électrodes spécifiques. Ce type d'électrodes est décrit dans le paragraphe 21D-1.

Méthodes spectrophotométriques. On peut aussi utiliser des mesures d'absorption UV/visible pour déterminer des points de fin de titrage (voir paragraphe 26A-4). Dans ce cas, on se base sur la réponse d'un spectrophotomètre au changement de couleur plutôt qu'à une détermination visuelle du point de fin de titrage.

Méthodes par titrage en retour

On utilise les titrages en retour pour le dosage de cations qui forment des complexes stables avec l'EDTA, mais pour lesquels on ne dispose pas d'un indicateur satisfaisant. Cette méthode s'utilise également pour les cations tels que Cr(III) et Co(III) qui réagissent lentement avec l'EDTA. On ajoute un excès connu d'une solution étalon d'EDTA à la solution d'analyte. Lorsqu'on estime que la réaction est complète, l'excès d'EDTA est titré en retour par une solution étalon d'ions

[6] Voir, par exemple, J. A. Dean, *Analytical Chemistry Handbook*, New York : McGraw-Hill, 1995 p. **3**.94-**3**.96.
[7] J. A. Dean, *Analytical Chemistry Handbook*, New York : McGraw-Hill, 1995 p. **3**.104-**3**.109.

magnésium ou de zinc jusqu'au point de fin de titrage du noir d'ériochrome T ou de la calmagite.[8] Pour que cette méthode soit valable, il faut que les ions magnésium ou zinc forment avec l'EDTA un complexe moins stable que le complexe correspondant de l'analyte.

On utilise les titrages en retour lorsqu'on ne dispose pas d'un indicateur approprié, lorsque la réaction entre l'analyte et l'EDTA est lente, ou lorsque l'analyte forme un précipité au pH requis pour son titrage.

On utilise aussi les titrages en retour pour doser des échantillons contenant des anions qui formeraient des précipités peu solubles avec l'analyte dans les conditions expérimentales usuelles. Dans ce cas, l'excès d'EDTA complexe l'analyte et empêche la formation du précipité.

Méthodes par déplacement

Dans les titrages par déplacement, on introduit dans la solution d'analyte un excès non mesuré d'une solution contenant le complexe du magnésium ou du zinc avec l'EDTA. Si l'analyte forme un complexe plus stable que celui du magnésium ou du zinc, la réaction de déplacement suivante se produit :

$$MgY^{2-} + M^{2+} \rightarrow MY^{2-} + Mg^{2+}$$

où M^{2+} représente le cation d'analyte. Le Mg^{2+} ainsi libéré, ou le Zn^{2+} dans certains cas, est ensuite titré par une solution étalon d'EDTA.

17D-8 Vue d'ensemble des titrages par l'EDTA

Les titrages complexométriques par l'EDTA ont été utilisés pour doser pratiquement tous les cations métalliques à l'exception des ions des métaux alcalins. Comme l'EDTA forme des complexes avec la plupart des cations, il peut sembler à première vue que ce réactif manque totalement de sélectivité. En fait, la régulation du pH permet toutefois un contrôle remarquable des interférences. Par exemple, on peut usuellement titrer les cations trivalents sans interférence des espèces divalentes en maintenant le pH de la solution aux environs de 1 (voir figure 17-12). À ce pH, les chélates des ions divalents sont moins stables et ne se forment pratiquement pas, alors que la complexation des ions trivalents est quantitative.

De même, des ions tels que le cadmium et le zinc, qui forment avec l'EDTA des chélates plus stables que le magnésium, peuvent être dosés en présence de ce dernier ion à condition de tamponner le mélange à pH 7 avant le titrage. Le noir d'ériochrome T sert d'indicateur pour les points de fin de titrage du cadmium ou du zinc sans interférence du magnésium, car le chélate de l'indicateur avec le magnésium ne se forme pas à ce pH.

Un **agent masquant** est un agent complexant qui réagit sélectivement avec un constituant d'une solution de manière à empêcher ce composé d'interférer dans un dosage.

Enfin, on peut parfois éliminer l'interférence d'un cation particulier en ajoutant un **agent masquant**, c'est-à-dire un ligand auxiliaire qui forme un complexe très stable avec cet ion.[9] L'ion cyanure est souvent employé comme agent masquant lors du titrage d'ions magnésium et calcium en présence d'ions tels que cadmium, cobalt, cuivre, nickel, zinc et palladium. Tous ces ions forment des complexes cyanurés suffisamment stables pour empêcher leur réaction avec l'EDTA. L'encadré 17-6 illustre comment utiliser des réactifs masquants et démasquants pour améliorer la sélectivité des réactions de l'EDTA.

---

[8] Pour une discussion de la procédure de dosage en retour, voir C. Macca et M. Fiorana, *J. Chem. Educ.*, **1986**, *63*, 121, **DOI**: 10.1021/ed063p121.

[9] Pour plus d'informations, voir D. D. Perrin, *Masking and Demasking of Chemical Reactions*. New York : Wiley-Interscience, 1970 ; J. A. Dean, *Analytical Chemistry Handbook*, New York : McGraw-Hill, 1995 pp. 3.92-3.111.

ENCADRÉ 17-6

Augmentation de la sélectivité des titrages par l'EDTA à l'aide d'agents masquants et démasquants

On peut doser le plomb, le magnésium et le zinc dans un seul échantillon en effectuant deux titrages avec de l'EDTA étalon et un titrage avec du Mg^{2+} étalon. L'échantillon est d'abord traité par un excès de NaCN qui masque Zn^{2+} et l'empêche de réagir avec l'EDTA :

$$Zn^{2+} + 4CN^- \rightleftharpoons Zn(CN)_4^{2-}$$

Les ions Pb^{2+} et Mg^{2+} sont ensuite titrés par l'EDTA étalon. Après avoir atteint le point d'équivalence, on ajoute au milieu réactionnel une solution de l'agent complexant BAL (dimercapto-2,3-propanol-1, $CH_2SHCHSHCH_2OH$), que nous symboliserons par $R(SH)_2$. Ce ligand bidenté réagit sélectivement avec Pb^{2+} pour former un complexe qui est beaucoup plus stable que PbY^{2-} :

$$PbY^{2-} + 2R(SH)_2 \rightarrow Pb(RS)_2 + 2H^+ + Y^{4-}$$

Le Y^{4-} libéré est ensuite titré par une solution étalon de Mg^{2+}. Enfin, le zinc est démasqué par addition de formaldéhyde :

$$Zn(CN)_4^{2-} + 4HCHO + 4H_2O \rightarrow Zn^{2+} + 4HOCH_2CN + 4OH^-$$

et le Zn^{2+} libéré est finalement titré par la solution étalon d'EDTA.

Modèle moléculaire du BAL
(dimercapto-2,3-propanol-1, $CH_2SHCHSHCH_2OH$).

Supposez que le premier titrage de Pb^{2+} et Mg^{2+} ait nécessité 42,22 mL d'EDTA 0,02064 M. Le titrage du Y^{4-} libéré par le BAL a consommé 19,35 mL de Mg^{2+} 0,007657 M. Après addition de formaldéhyde, le Zn^{2+} libéré a été titré par 28,63 mL d'EDTA. Calculez les pourcentages des trois éléments dans un échantillon de 0,4085 g.

$$\text{quantité de } (Pb^{2+} + Mg^{2+}) = 42{,}22 \times 0{,}02064 = 0{,}87142 \text{ mmol}$$

Le deuxième titrage donne la quantité de Pb^{2+} :

$$\text{quantité de } Pb^{2+} = 19{,}35 \times 0{,}007657 = 0{,}14816 \text{ mmol}$$

$$\text{quantité de } Mg^{2+} = 0{,}87142 - 0{,}14816 = 0{,}72326 \text{ mmol}$$

Enfin, à partir du troisième titrage, on obtient

$$\text{quantité de } Zn^{2+} = 28{,}63 \times 0{,}02064 = 0{,}59092 \text{ mmol}$$

BAL est l'abréviation de *British Anti Lewisite*, un agent complexant qui a été mis au point en Grande Bretagne pour combattre les effets de la lewisite, un gaz de combat à base d'arsenic qui a été utilisé au cours de la première guerre mondiale.

Pour obtenir les pourcentages, on écrit

$$\frac{0{,}14816 \text{ mmol Pb} \times 0{,}2072 \text{ g Pb/mmol}}{0{,}4085 \text{ g échantillon}} \times 100\% = 7{,}515\% \text{ Pb}$$

$$\frac{0{,}72326 \text{ mmol Mg} \times 0{,}024305 \text{ g Mg/mmol}}{0{,}4085 \text{ g échantillon}} \times 100\% = 4{,}303\% \text{ Mg}$$

$$\frac{0{,}59092 \text{ mmol Zn} \times 0{,}06539 \text{ g Zn/mmol}}{0{,}4085 \text{ g échantillon}} \times 100\% = 9{,}549\% \text{ Zn}$$

17D-9 Détermination de la dureté de l'eau

Les eaux dures contiennent des ions calcium, magnésium et des ions de métaux lourds qui forment tous des précipités avec le savon (mais pas avec les détergents).

Historiquement, la « dureté » de l'eau était définie en tenant compte de la capacité des cations présents dans l'eau à remplacer les ions sodium ou potassium des savons pour former des produits peu solubles qui causent une « écume » dans les éviers ou les baignoires. La plupart des cations porteurs de plusieurs charges possèdent cette propriété indésirable. Cependant, dans les eaux naturelles, les concentrations en ions calcium et magnésium dépassent généralement de loin celle de tout autre ion métallique. C'est pourquoi on exprime à présent la dureté en termes de la concentration en carbonate de calcium équivalente à la concentration totale de tous les cations polyvalents présents dans l'échantillon.

La détermination de la dureté est un test analytique fréquemment utilisé pour évaluer la qualité de l'eau pour des usages ménagers ou industriels. Ce test est important pour l'industrie, car le chauffage des eaux dures cause la précipitation du carbonate de calcium, ce qui entraîne l'obstruction des chaudières et des tuyauteries.

On détermine habituellement la dureté de l'eau en titrant par l'EDTA un échantillon tamponné à pH 10. Le magnésium forme avec l'EDTA le complexe le moins stable de tous les cations polyvalents présents habituellement dans les échantillons d'eau ; il n'est pas titré aussi longtemps qu'on n'a pas ajouté assez de réactif pour complexer tous les autres cations de l'échantillon. Dès lors, un indicateur d'ion magnésium, tel que la calmagite ou le noir d'ériochrome T, peut servir d'indicateur pour évaluer la dureté de l'eau. On ajoute souvent une petite quantité du chelate EDTA-magnésium dans le tampon ou dans le titrant pour qu'il y ait assez d'ions magnésium pour que l'indicateur fonctionne correctement. L'encadré 17-7 donne l'exemple d'une trousse permettant de doser la dureté de l'eau de distribution.

ENCADRÉ 17-7

Trousses pour le dosage de la dureté de l'eau

Des trousses pour la détermination de la dureté de l'eau de distribution sont disponibles chez les distributeurs d'adoucisseurs d'eau et d'accessoires de plomberie. Elles contiennent habituellement un récipient calibré pour contenir un volume connu d'eau, un paquet contenant une quantité appropriée d'un mélange tampon en poudre, une solution d'indicateur et un flacon de solution étalon d'EDTA muni d'un compte-gouttes. Une de ces trousses est représentée sur la **figure 17E-2**. Il suffit de compter le nombre de gouttes de réactif étalon nécessaires pour entraîner le virage de l'indicateur. La concentration de la solution d'EDTA est généralement telle qu'une goutte correspond à un degré hydrotimétrique français*, c'est-à-dire 10^{-4} mol d'ion calcium par litre d'eau.

*N.d.tr. : Jadis, on définissait le degré français comme 1 partie de carbonate de calcium dissous dans 100 000 parties d'eau, soit 10 mg de $CaCO_3$ par litre d'eau, alors que le degré Clark représente le nombre de grains (environ 0,065 g) de $CaCO_3$ par gallon d'eau. Le gallon US et le gallon UK n'ayant pas la même contenance, on en déduit que 1 degré français = 0,70 degré Clark UK = 0,585 degré Clark US.

Dans l'encadré 31-2, on présente les adoucisseurs d'eau qui utilisent des processus échangeurs d'ions pour éliminer la dureté.

Figure 17E-2 Équipement pour tester la dureté de l'eau de distribution.

SUR LE WEB

On utilise généralement le sel disodique d'EDTA ($Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$) pour préparer des solutions étalons d'EDTA. On emploie également l'acide, mais il n'est pas très soluble dans l'eau. Utilisez un moteur de recherche pour trouver les fiches de données de sécurité* de ces réactifs. Quelles sont les solubilités des deux réactifs dans l'eau, exprimées en g/100 mL ? Quels sont les impacts éventuels de ces substances sur la santé ? Où se situe le sel disodique sur l'échelle *J.T. Baker SAF-T-DATA*^{TM} ? Quelles sont les précautions requises lors de l'utilisation de ces réactifs au laboratoire ? Comment doit-on éliminer ces réactifs ou leurs solutions ?

*N.d.tr. : En anglais : *Materials Safety Data Sheets.*

QUESTIONS ET PROBLÈMES

17-1. Définissez
- *(a) ligand
- (b) chélate
- *(c) agent chélatant tétradenté
- (d) indicateur d'adsorption
- *(e) titrage argentimétrique
- (f) constante de formation conditionnelle
- *(g) titrage par déplacement utilisant l'EDTA
- (h) dureté de l'eau

17-2. Pourquoi les ligands polydentés sont-ils préférables aux monodentés pour les titrages complexométriques ?

***17-3.** Décrivez trois méthodes générales pour effectuer des titrages par l'EDTA. Quels sont les avantages de chacune d'elles ?

17-4. Écrivez les équations chimiques et les expressions des constantes d'équilibre pour la formation par étapes successives de
- *(a) $Ag(S_2O_3)_2^{3-}$
- (b) $Ni(CN)_4^{2-}$
- (c) $Cd(SCN)_3^-$

***17-5.** Expliquez la relation entre les constantes de formation successives et la constante globale.

17-6. Écrivez les formules chimiques des ions complexes suivants :
- (a) hexaamminezinc(II)
- (b) dichloroargentate
- (c) disulfatocuprate(II)
- (d) trioxalatoferrate(III)
- (e) hexacyanoferrate(II)

***17-7.** En quoi la méthode de Fajans est-elle supérieure à la méthode de Volhard pour le titrage de l'ion chlorure ?

17-8. Expliquez brièvement pourquoi il faut éliminer le précipité par filtration avant d'effectuer le titrage en retour des ions argent en excès lors du dosage par la méthode de Volhard de :
- (a) l'ion chlorure
- (b) l'ion cyanure
- (c) l'ion carbonate

***17-9.** Pourquoi la charge de surface des particules de précipité change-t-elle de signe au point d'équivalence d'un titrage ?

17-10. Proposez une méthode basée sur l'argentimétrie pour doser le K^+. Écrivez les équations équilibrées des diverses réactions chimiques.

*17-11. Écrivez les équations en termes de constantes d'acidité et de $[H^+]$ pour la plus grande valeur de α pour chacun des ligands acides faibles :
(a) acétate (α_1)
(b) tartrate (α_2)
(c) phosphate (α_3)

17-12. Écrivez les constantes de formation conditionnelles pour des complexes 1:1 du Fe(III) avec chacun des ligands du problème 17-11. Exprimez ces constantes en termes de la valeur de α et de la constante de formation et en termes de concentrations, comme dans l'équation 17-20.

*17-13. Écrivez une constante de formation conditionnelle pour $Fe(ox)_3^{3-}$ en termes de α_2 pour l'acide oxalique et de la valeur de β pour le complexe. Exprimez également la constante conditionnelle en termes de concentrations, comme dans l'équation 17-20.

17-14. Proposez une méthode complexométrique pour doser les constituants individuels d'une solution contenant In^{3+}, Zn^{2+} et Mg^{2+}.

*17-15. Étant donné une réaction de complexation globale $M + nL \rightleftharpoons ML_n$ avec une constante de formation globale β_n, montrez que la relation suivante est valable :

$$\log \beta_n = pM + npL - pML_n$$

17-16. Pourquoi ajoute-t-on souvent une petite quantité de MgY^{2-} à un échantillon d'eau dont on doit déterminer la dureté ?

*17-17. On a préparé une solution d'EDTA en dissolvant 3,426 g de $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$ pur et sec dans assez d'eau pour obtenir 1,000 L. Calculez la concentration molaire, sachant que le soluté contenait un excès d'humidité de 0,3% (voir paragraphe 17D-1).

17-18. On a préparé une solution en dissolvant environ 3,0 g de $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$ dans approximativement 1 L d'eau et on l'a étalonnée par des prises de 50,00 mL de Mg^{2+} 0,004423 M. Le titrage a nécessité 30,27 mL en moyenne. Calculez la concentration molaire de l'EDTA.

*17-19. Une solution contient 1,569 mg de $CoSO_4$ (155,0 g/mol) par millilitre. Calculez
(a) le volume d'EDTA 0,007840 M nécessaire pour titrer une prise de 25,00 mL de cette solution.
(b) le volume de Zn^{2+} 0,009275 M nécessaire pour titrer le réactif en excès après l'addition de 50,00 mL d'EDTA 0,007840 M à une prise de 25,00 mL de cette solution.
(c) le volume d'EDTA 0,007840 M nécessaire pour titrer le Zn^{2+} déplacé par Co^{2+} après l'addition d'un excès non mesuré de ZnY^{2-} à une prise de 25,00 mL de la solution de $CoSO_4$. La réaction est

$$Co^{2+} + ZnY^{2-} \rightarrow CoY^{2-} + Zn^{2+}$$

17-20. Calculez le volume d'EDTA 0,0500 M nécessaire pour titrer
*(a) 29,13 mL de $Mg(NO_3)_2$ 0,0598 M.
(b) le Ca contenu dans 0,1598 g de $CaCO_3$.
*(c) le Ca présent dans 0,4861 g d'un échantillon minéral qui contient 81,4% de brushite, $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ (172,09 g/mol).
(d) le Mg contenu dans 0,1795 g d'un échantillon d'hydromagnésite minérale, $3MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 3H_2O$ (365,3 g/mol).
*(e) le Ca et le Mg présents dans 0,1612 g d'un échantillon qui contient 92,5% de dolomie, $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ (184,4 g/mol).

*17-21. Le Zn contenu dans un échantillon de 0,7457 g de talc de pédicure a été titré par 22,57 mL d'EDTA 0,01639 M. Calculez le pourcentage de Zn dans cet échantillon.

17-22. On a dissous dans HCl le Cr provenant du chromage d'une surface qui mesurait 3,00 × 4,00 cm. Le pH a été ajusté, après quoi on a ajouté 15,00 mL d'EDTA 0,01768 M. L'excès de réactif a été dosé en retour par 4,30 mL de Cu^{2+} 0,008120 M. Calculez la masse moyenne de Cr par cm^2 de surface.

17-23. Une solution de nitrate d'argent contient 14,77 g de $AgNO_3$ de qualité étalon primaire pour 1,00 L. Calculez le volume de cette solution qui sera nécessaire pour réagir quantitativement avec
*(a) 0,2631 g de NaCl
(b) 0,1799 g de Na_2CrO_4
*(c) 64,13 mg de Na_3AsO_4
(d) 381,1 mg de $BaCl_2 \cdot 2H_2O$
*(e) 25,00 mL de Na_3PO_4 0,05361 M
(f) 50,00 mL de H_2S 0,01808 M

17-24. Quelle est la concentration analytique molaire d'une solution de nitrate d'argent si 25,00 mL de cette solution réagissent avec chacune des quantités de soluté indiquées dans le problème 17-23 ?

17-25. Calculez le volume minimum d'$AgNO_3$ 0,09621 M nécessaire pour garantir un excès d'ions argent lors du titrage de
*(a) un échantillon de NaCl impur qui pèse 0,2513 g
(b) un échantillon de 0,3462 g qui contient 74,52% (*m/m*) de $ZnCl_2$
*(c) 25,00 mL d'$AlCl_3$ 0,01907 M

17-26. Il a fallu 45,32 mL d'une solution d'$AgNO_3$ 0,1046 M pour titrer un échantillon de 0,7908 g par la méthode de Fajans. Exprimez les résultats de cette analyse en termes de pourcentage de
(a) Cl^-
(b) $BaCl_2 \cdot H_2O$
(c) $ZnCl_2 \cdot 2NH_4Cl$ (243,28 g/mol)

*17-27. Le Tl contenu dans un échantillon de 9,57 g de raticide a été oxydé à l'état +3 et traité par un excès non mesuré de solution Mg-EDTA. La réaction est

$$Tl^{3+} + MgY^{2-} \rightarrow TlY^{-} + Mg^{2+}$$

Le titrage du Mg^{2+} libéré a consommé 12,77 mL d'EDTA 0,03610 M. Calculez le pourcentage de Tl_2SO_4 (504,8 g/mol) dans l'échantillon.

17-28. On a préparé une solution d'EDTA en dissolvant environ 4 g de sel disodique dans environ 1 L d'eau. Il a fallu en moyenne 42,35 mL de cette solution pour titrer des prises de 50,00 mL d'un étalon contenant 0,7682 g de $MgCO_3$ par litre. Le titrage d'un échantillon de 25,00 mL d'eau minérale à pH 10 a consommé 18,81 mL de la solution d'EDTA. Une prise de 50,00 mL d'eau minérale a été rendue fortement alcaline pour précipiter le magnésium sous forme de $Mg(OH)_2$. Le titrage avec un indicateur spécifique au calcium a nécessité 31,54 mL de la solution d'EDTA. Calculez

(a) la concentration molaire de la solution d'EDTA.
(b) la teneur (en ppm) en $CaCO_3$ dans l'eau minérale.
(c) la teneur (en ppm) en $MgCO_3$ dans l'eau minérale.

*17-29. Une prise de 50,00 mL d'une solution contenant du fer(II) et du fer(III) a requis 10,98 mL d'EDTA 0,01500 M lorsqu'on l'a été titrée à pH 2,0 et 23,70 mL lorsqu'on l'a été titrée à pH 6,0. Exprimez la concentration de la solution en ppm de chaque soluté.

17-30. Un échantillon d'urine de 24 h a été dilué jusqu'à 2,000 L. Après avoir tamponné la solution à pH 10, on a titré une prise de 10,00 mL par 23,57 mL d'EDTA 0,004590 M. Le calcium d'une deuxième prise de 10,00 mL a été isolé sous forme de $CaC_2O_4(s)$, redissous dans de l'acide et titré par 10,53 mL de la solution d'EDTA. Sachant que les normes sont de 15 à 300 mg de magnésium et de 50 à 400 mg de calcium par jour, l'échantillon était-il dans ces limites ?

*17-31. Un échantillon de 1,509 g d'un alliage Pb/Cd a été dissous dans de l'acide et dilué jusqu'à exactement 250,0 mL dans un ballon jaugé. On a amené une prise de 50,00 mL de la solution diluée à pH 10,0 à l'aide d'un tampon NH_4^+/NH_3. Le titrage ultérieur a impliqué les deux cations et a consommé 28,89 mL d'EDTA 0,06950 M. On a amené une deuxième prise de 50,00 mL à pH 10,0 à l'aide d'un tampon HCN/NaCN, qui a aussi servi à masquer le Cd^{2+}. Il a fallu 11,56 mL de la solution d'EDTA pour titrer le Pb^{2+}. Calculez les pourcentages en Pb et en Cd dans l'échantillon.

17-32. Un échantillon de 0,6004 g d'un tube à condensation en Ni/Cu a été dissous dans de l'acide et dilué jusqu'à 100,0 mL dans un ballon jaugé. Le titrage des deux cations dans une prise de 25,00 mL de cette solution a nécessité 45,81 mL d'EDTA 0,05285 M. On a ensuite ajouté de l'acide mercaptoacétique et du NH_3 de manière à former un complexe avec le Cu, ce qui a libéré une quantité équivalente d'EDTA qui a été titrée par 22,85 mL de Mg^{2+} 0,07238 M. Calculez les pourcentages en Cu et en Ni dans l'alliage.

*17-33. La calamine, qui est utilisée pour traiter certaines irritations de la peau, est un mélange d'oxydes de zinc et de fer. Un échantillon de 1,056 g de calamine séchée a été dissous en milieu acide et dilué jusqu'à 250,0 mL. On a ajouté du fluorure de potassium à une prise de 10,00 mL de la solution diluée pour masquer le fer ; après ajustement adéquat du pH, Zn^{2+} a consommé 38,37 mL d'EDTA 0,01133 M. Une deuxième prise de 50,00 mL a été tamponnée de manière appropriée et titrée par 2,30 mL de solution de ZnY^{2-} 0,002647 M :

$$Fe^{3+} + ZnY^{2-} \rightarrow FeY^{-} + Zn^{2+}$$

Calculez les pourcentages de ZnO et Fe_2O_3 dans l'échantillon.

*17-34. Un échantillon de 3,650 g contenant du bromate et du bromure a été dissous dans assez d'eau pour avoir 250,0 mL. Après acidification, on a ajouté du nitrate d'argent à une prise de 25,00 mL pour précipiter AgBr que l'on a filtré, lavé et redissous dans une solution ammoniacale de tétracyanonickelate(II) de potassium :

$$Ni(CN)_4^{2-} + 2AgBr(s) \rightarrow 2Ag(CN)_2^{-} + Ni^{2+} + 2Br^{-}$$

Il a fallu 26,73 mL d'EDTA 0,02089 M pour titrer l'ion nickel libéré. Le bromate d'une prise de 10,00 mL a été réduit en bromure par de l'arsenic(III) avant l'addition du nitrate d'argent. Après avoir suivi la même procédure, il a fallu 21,94 mL d'EDTA pour titrer l'ion nickel libéré. Calculez les pourcentages de NaBr et $NaBrO_3$ dans l'échantillon.

17-35. Les ions potassium présents dans un échantillon de 250,0 mL d'eau minérale ont été précipités par du tétraphénylborate de sodium :

$$K^{+} + B(C_6H_5)_4^{-} \rightarrow KB(C_6H_5)_4(s)$$

Le précipité a été filtré, lavé et redissous dans un solvant organique. Un excès du chélate mercure(II)/EDTA a été ajouté :

$$4HgY^{2-} + B(C_6H_5)_4^{-} + 4H_2O \rightarrow$$
$$H_3BO_3 + 4C_6H_5Hg^{+} + 4HY^{3-} + OH^{-}$$

L'EDTA libéré a été titré par 29,64 mL de Mg^{2+} 0,05581 M. Exprimez la concentration de l'ion potassium en ppm.

***17-36.** Le chromel est un alliage composé de nickel, de fer et de chrome. Un échantillon de 0,6553 g a été dissous et dilué jusqu'à 250,0 mL. Lorsqu'une prise de 50,00 mL d'EDTA 0,05173 M a été mélangée avec un volume égal d'échantillon dilué, les trois ions ont été chélatés, et le titrage en retour a consommé 5,34 mL de cuivre(II) 0,06139 M. Le chrome d'une deuxième prise de 50,00 mL a été masqué par l'addition d'hexaméthylènetétramine ; le titrage du fer et du nickel a requis 36,98 mL d'EDTA 0,05173 M. Le fer et le chrome ont été masqués par du pyrophosphate dans une troisième prise de 50,00 mL, et le nickel a été titré par 24,53 mL de la solution d'EDTA. Calculez les pourcentages de nickel, de chrome et de fer dans l'alliage.

17-37. Un échantillon de 0,3304 g de laiton (contenant du plomb, du zinc, du cuivre et de l'étain) a été dissous dans l'acide nitrique. Le $SnO_2 \cdot 4H_2O$ très peu soluble a été éliminé par filtration, puis le filtrat et les eaux de rinçage ont été dilués jusqu'à 500,0 mL. Une prise de 10,00 mL a été tamponnée de manière adéquate ; le titrage du plomb, du zinc et du cuivre dans cette prise a consommé 34,78 mL d'EDTA 0,002700 M. Le cuivre présent dans un échantillon de 25,00 mL a été masqué par du thiosulfate ; le plomb et le zinc ont ensuite été titrés par 25,62 mL de la solution d'EDTA. On a utilisé l'ion cyanure pour masquer le cuivre et le zinc dans une prise de 100,0 mL ; il a fallu 10,00 mL de la solution d'EDTA pour titrer l'ion plomb. Déterminez la composition de l'échantillon de laiton ; évaluez le pourcentage d'étain par différence.

17-38. Calculez les constantes conditionnelles pour la formation du complexe EDTA du Fe^{2+} à pH (a) 6,0, (b) 8,0 et (c) 10,0.

17-39. Calculez les constantes conditionnelles pour la formation du complexe EDTA du Ba^{2+} à pH (a) 5,0, (b) 7,0, (c) 9,0 et (d) 11,0.

17-40. Établissez la courbe de titrage de 50,00 mL de Sr^{2+} 0,01000 M par de l'EDTA 0,02000 M dans une solution tamponnée à pH 11,0. Calculez les valeurs de pSr après addition de 0,00, 10,00, 24,00, 24,90, 25,00, 25,10, 26,00 et 30,00 mL de titrant.

17-41. Établissez la courbe de titrage de 50,00 mL de Fe^{2+} 0,0150 M par de l'EDTA 0,0300 M dans une solution tamponnée à pH 7,0. Calculez les valeurs pFe après addition de 0,00, 10,00, 24,00, 24,90, 25,00, 25,10, 26,00 et 30,00 mL de titrant.

***17-42.** Pour titrer le Ca^{2+} et le Mg^{2+} contenus dans 50,00 mL d'un échantillon d'eau dure, il a fallu 23,65 mL d'EDTA 0,01205 M. Une seconde prise de 50,00 mL a été rendue fortement basique à l'aide de NaOH pour précipiter Mg^{2+} sous forme de $Mg(OH)_2(s)$. Le liquide surnageant a été titré par 14,53 mL de la solution d'EDTA. Calculez

(a) la dureté totale de l'échantillon d'eau, exprimée en ppm de $CaCO_3$.

*(b) la concentration en ppm de $CaCO_3$ dans l'échantillon.

(c) la concentration en ppm de $MgCO_3$ dans l'échantillon.

17-43. Problème-défi. Le sulfure de zinc, ZnS, est très peu soluble dans la plupart des cas. Avec l'ammoniac NH_3, Zn^{2+} forme quatre complexes, $Zn(NH_3)^{2+}$, $Zn(NH_3)_2^{2+}$, $Zn(NH_3)_3^{2+}$ et $Zn(NH_3)_4^{2+}$. L'ammoniac est évidemment une base et S^{2-} est l'anion de l'acide diprotique faible H_2S. Déterminez la solubilité molaire du sulfure de zinc dans

(a) de l'eau à pH 7,0.

(b) une solution 0,100 M en NH_3.

(c) un tampon ammoniac/ammonium à pH 9,00 dont la concentration totale en NH_3/NH_4^+ vaut 0,100 M.

(d) la même solution qu'en (c) mais également 0,100 M en EDTA.

(e) Utilisez un moteur de recherche pour trouver une fiche de sécurité (*Materials Safety Data Sheet, MSDS*) pour le ZnS. Déterminez les risques pour la santé posés par le ZnS.

(f) Cherchez s'il existe un pigment phosphorescent contenant du ZnS. Pourquoi ce pigment « brille dans le noir » ?

(g) Cherchez quelle est l'utilisation du ZnS dans la fabrication de composants optiques. À quoi sert le ZnS dans ces composants ?

PARTIE IV

Les méthodes électrochimiques

Chapitre 18
Introduction à l'électrochimie

Chapitre 19
Applications des potentiels standard d'oxydoréduction

Chapitre 20
Applications des titrages d'oxydoréduction

Chapitre 21
Les méthodes potentiométriques

Chapitre 22
Les méthodes électrogravimétriques et coulométriques

Chapitre 23
Les méthodes voltampérométriques

CHAPITRE 18

Introduction à l'électrochimie

© Norbert Wu/Minden Pictures/Corbis

Depuis les premiers jours de la science expérimentale, des chercheurs tels que Galvani, Volta et Cavendish ont réalisé que l'électricité interagit de manière intéressante et importante avec les tissus animaux. Par exemple, les charges électriques provoquent la contraction des muscles. Plus surprenant peut-être, quelques animaux comme la torpille (sur la photo) produisent de l'électricité par des moyens physiologiques. Plus de 50 milliards de terminaisons nerveuses situées dans les « ailes » plates de la torpille émettent rapidement de l'acétylcholine à la surface des membranes situées sous les ailes. L'acétylcholine induit le passage d'ions sodium à travers les membranes, ce qui produit une séparation rapide des charges et donc une différence de potentiel de part et d'autre de la membrane[1]. Il en résulte dans l'eau de mer environnante un courant électrique de plusieurs ampères qui peut être utilisé pour étourdir ou tuer des proies, pour détecter ou repousser des prédateurs ou pour se frayer un chemin. Il existe relativement peu de dispositifs naturels permettant de séparer des charges et de créer des différences de potentiel électrique, mais l'homme a appris à séparer les charges par des dispositifs mécaniques, métallurgiques et chimiques pour fabriquer des piles, des batteries et d'autres dispositifs de stockage.

On aborde maintenant les nombreuses méthodes analytiques qui mettent en jeu des réactions d'oxydoréduction. Ces méthodes, qui sont décrites dans les chapitres 18 à 23, comprennent les titrages d'oxydoréduction, la potentiométrie, la coulométrie, l'électrogravimétrie et la voltampérométrie. Dans ce chapitre, on présente les notions fondamentales d'électrochimie requises pour comprendre les principes de ces protocoles.

18A CARACTÉRISATION DES RÉACTIONS D'OXYDORÉDUCTION

Les réactions d'**oxydoréduction** sont aussi appelées réactions **rédox**.

Dans une **réaction d'oxydoréduction**, des électrons sont transférés d'un réactif à un autre. Ainsi, l'oxydation des ions fer(II) par les ions cérium(IV) est décrite par l'équation*

$$Ce^{4+} + Fe^{2+} \rightarrow Ce^{3+} + Fe^{3+} \qquad (18\text{-}1)$$

Un **réducteur** est un donneur d'électrons. Un **oxydant** est un accepteur d'électrons.

Dans cette réaction, un électron est transféré du Fe^{2+} au Ce^{4+} pour former les ions Ce^{3+} et Fe^{3+}. Une substance qui a une forte affinité pour les électrons, comme Ce^{4+}, est appelée **agent oxydant**, ou **oxydant**. Un **agent réducteur**, ou **réducteur**, est une espèce qui, comme Fe^{2+}, cède facilement des électrons à une autre espèce. Pour décrire

[1] Y. Dunant et M. Israel, *Sci. Am.*, **1985**, *252*, 58, **DOI**: 10.1038/scientificamerican0485-58

*N.d.tr. : on utilisera → dans les équations de titrage, car l'équilibre y est fortement déplacé vers la droite, et ⇌ dans les autres cas.

le comportement chimique représenté par l'équation 18-1, on dit que Fe^{2+} est oxydé par Ce^{4+} et que Ce^{4+} est réduit par Fe^{2+}.

On peut décomposer toute équation d'oxydoréduction en deux demi-réactions qui montrent quelle espèce gagne des électrons et quelle espèce en perd. Par exemple, l'équation 18-1 est la somme des deux demi-réactions

$$Ce^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ce^{3+} \quad \text{(réduction de } Ce^{4+}\text{)}$$

$$Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + e^- \quad \text{(oxydation de } Fe^{2+}\text{)}$$

Bien qu'on puisse écrire l'équation d'une demi-réaction où des électrons sont consommés ou produits, il importe de comprendre qu'il est impossible d'observer expérimentalement une demi-réaction isolée parce qu'il faut toujours qu'une seconde demi-réaction serve de source ou de capteur d'électrons. En d'autres termes, la demi-réaction individuelle est un concept théorique.

Pour équilibrer ces demi-réactions (voir encadré 18-1), les règles à respecter sont les mêmes que pour les autres types de réactions : le nombre d'atomes de chaque élément ainsi que la charge nette doivent être les mêmes des deux côtés de l'équation. Dès lors, pour l'oxydation de Fe^{2+} par MnO_4^-, les demi-réactions sont

$$MnO_4^- + 5e^- + 8H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$$

$$5Fe^{2+} \rightleftharpoons 5Fe^{3+} + 5e^-$$

Dans la première demi-réaction, la charge nette du membre de gauche vaut $(-1 - 5 + 8) = +2$, et est égale à celle du membre de droite. Notez aussi que l'on a multiplié la deuxième demi-réaction par 5 afin que le nombre d'électrons perdus par Fe^{2+} soit égal au nombre d'électrons gagnés par MnO_4^-. On obtient l'équation ionique nette équilibrée de la réaction globale en additionnant les deux demi-réactions

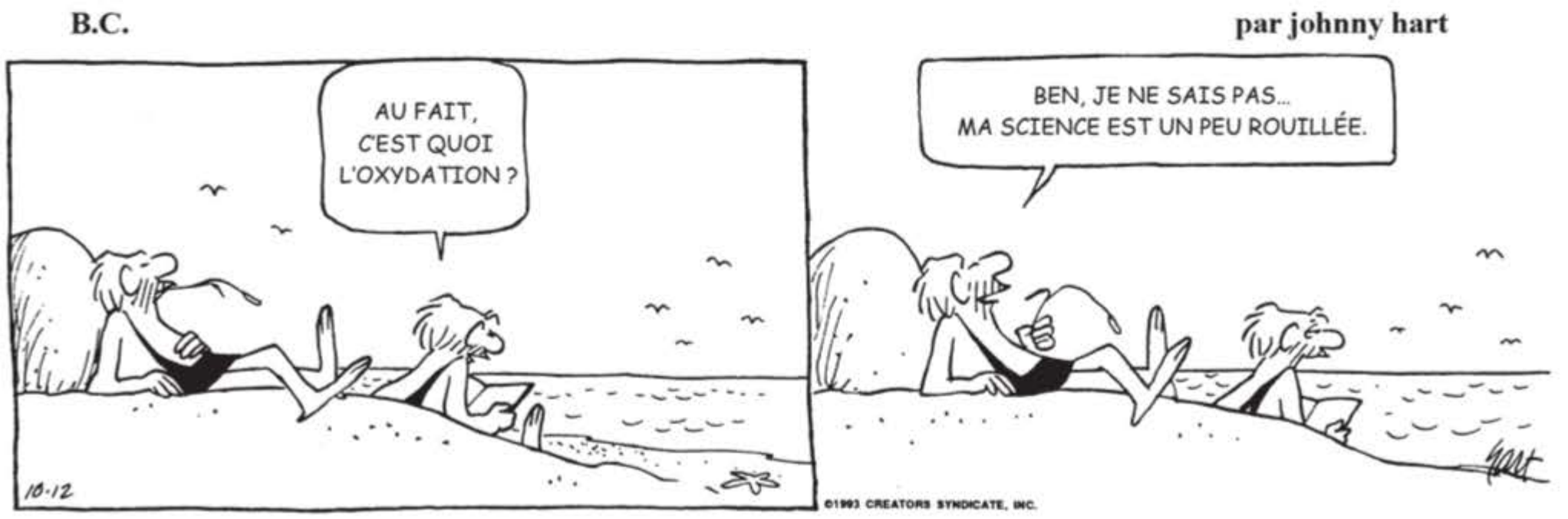
$$MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$$

18A-1 Comparaison des réactions rédox et des réactions acido-basiques

Les réactions d'oxydoréduction présentent des analogies avec le concept de Brönsted-Lowry des réactions acido-basiques (voir paragraphe 9A-2). Les deux impliquent le transfert d'une ou plusieurs particules chargées d'un donneur vers un accepteur, les particules étant des électrons dans les oxydoréductions et des protons dans les réactions acido-basiques. Lorsqu'un acide libère un proton, il devient une base conjuguée capable d'en accepter un. Par analogie, lorsqu'un réducteur donne un (ou des) électron(s), il devient un oxydant susceptible d'en accepter un (ou plusieurs). Ce produit peut être

Pour rappel, selon le concept de Brönsted-Lowry, une réaction acido-basique est décrite par l'équation

$$\text{acide}_1 + \text{base}_2 \rightleftharpoons \text{base}_1 + \text{acide}_2$$



Copyright 1993 avec autorisation de Johnny Hart and Creator's Syndicate, Inc.

ENCADRÉ 18-1

Comment équilibrer les équations d'oxydoréduction

Pour comprendre l'ensemble des concepts développés dans ce chapitre, il est essentiel de savoir équilibrer une réaction d'oxydoréduction. Cette matière ayant déjà été abordée dans le cours de chimie générale, on ne présente ici qu'un bref rappel de la méthode. Par exemple, complétez et équilibrez l'équation suivante en ajoutant H^+, OH^- ou H_2O si nécessaire.

$$MnO_4^- + NO_2^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + NO_3^-$$

Il faut d'abord formuler et équilibrer les deux demi-réactions. Pour MnO_4^-, on écrit

$$MnO_4^- \rightleftharpoons Mn^{2+}$$

Pour tenir compte des 4 atomes d'oxygène dans le membre de gauche de l'équation, on ajoute $4H_2O$ dans le membre de droite, ce qui entraîne l'addition de $8H^+$ à gauche :

$$MnO_4^- + 8H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$$

Pour équilibrer les charges, on ajoute 5 électrons dans le membre de gauche de l'équation. Dès lors,

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$$

Pour l'autre demi-réaction

$$NO_2^- \rightleftharpoons NO_3^-$$

on ajoute un H_2O à gauche de l'équation pour compenser l'oxygène manquant et $2H^+$ à droite pour équilibrer l'hydrogène :

$$NO_2^- + H_2O \rightleftharpoons NO_3^- + 2H^+$$

On ajoute ensuite 2 électrons dans le membre de droite afin d'équilibrer les charges :

$$NO_2^- + H_2O \rightleftharpoons NO_3^- + 2H^+ + 2e^-$$

Avant de combiner les deux demi-réactions, on doit multiplier la première par 2 et la seconde par 5 afin que le nombre d'électrons perdus soit égal au nombre d'électrons gagnés. On additionne ensuite les deux demi-réactions pour obtenir

$$2MnO_4^- + 16H^+ + 10e^- + 5NO_2^- + 5H_2O \rightleftharpoons 2Mn^{2+} + 8H_2O + 5NO_3^- + 10H^+ + 10e^-$$

Cette équation se simplifie pour obtenir

$$2MnO_4^- + 6H^+ + 5NO_2^- \rightleftharpoons 2Mn^{2+} + 3H_2O + 5NO_3^-$$

appelé un oxydant conjugué. Les réactions d'oxydoréduction peuvent impliquer le transfert simultané de plusieurs électrons, contrairement aux réactions acido-basiques où l'acide ne cède ses protons qu'un par un. Par ailleurs, un réducteur donné peut être conjugué à plusieurs oxydants et réciproquement. Par conséquent, on doit définir explicitement les partenaires des couples réducteur$_1$-oxydant$_1$ conjugués (que l'on appelle plus usuellement *couples rédox*). L'équation représentative de toute réaction d'oxydoréduction prend ainsi la forme générale

$$\text{réducteur}_1 + \text{oxydant}_2 \rightleftharpoons \text{oxydant}_1 + \text{réducteur}_2 \qquad (18\text{-}2)$$

Dans cette équation, la forme oxydante du couple 2 accepte des électrons du réducteur du couple 1 pour devenir la forme réduite du couple 2. Simultanément, le réducteur 1, en donnant des électrons, devient la forme oxydée 1. Si l'on sait par l'expérience que l'équilibre de l'équation 18-2 est en faveur du membre de droite, on peut dire que l'oxydant$_2$ est un meilleur accepteur d'électrons (donc plus oxydant) que l'oxydant$_1$, et que le réducteur$_1$ est un donneur d'électrons plus efficace (donc plus réducteur) que le réducteur$_2$.

© Charles D. Winters

Figure 18-1 Photographie d'une dendrite électrolytique d'argent (en anglais : *silver tree*). Pour obtenir ce résultat, immergez un fil de cuivre dans une solution de nitrate d'argent. Le cuivre se recouvre d'une forêt d'aiguilles d'argent. Voir aussi la planche en couleur 10.

EXEMPLE 18-1

Sachant que les réactions suivantes évoluent spontanément vers la droite :

$$2H^+ + Cd(s) \rightleftharpoons H_2(g) + Cd^{2+}$$
$$2Ag^+ + H_2(g) \rightleftharpoons 2Ag(s) + 2H^+$$
$$Cd^{2+} + Zn(s) \rightleftharpoons Cd(s) + Zn^{2+}$$

que peut-on déduire concernant les forces respectives de H^+, Ag^+, Cd^{2+} et Zn^{2+} en tant qu'accepteurs d'électrons (ou agents oxydants) ?

Solution

La deuxième réaction établit qu'en tant qu'oxydant, Ag^+ est plus efficace que H^+. La première réaction montre que H^+ est plus puissant que Cd^{2+}. Enfin, la troisième réaction indique que Cd^{2+} l'emporte sur Zn^{2+}. Les pouvoirs oxydants décroissent donc selon la séquence $Ag^+ > H^+ > Cd^{2+} > Zn^{2+}$.

18A-2 Oxydoréduction directe et indirecte

La réaction suivante, prise à titre d'exemple, procède spontanément de gauche à droite

$$2\,Ag^+ + Cu(s) \rightarrow 2\,Ag(s) + Cu^{2+} \qquad K = 4{,}1 \cdot 10^{15} \qquad (18\text{-}3)$$

L'oxydant Ag^+ est réduit à l'état métallique et, simultanément, du cuivre se dissout. Cette réaction peut être menée de deux manières différentes, qui sont décrites successivement.

La constante d'équilibre de la réaction 18-3 vaut

$$K = \frac{[Cu^{2+}]}{[Ag^+]} = 4{,}1 \cdot 10^{15} \qquad (18\text{-}4)$$

Cette relation s'applique, que la réaction se produise directement par mélange des réactifs ou indirectement dans une cellule électrochimique à courant nul.

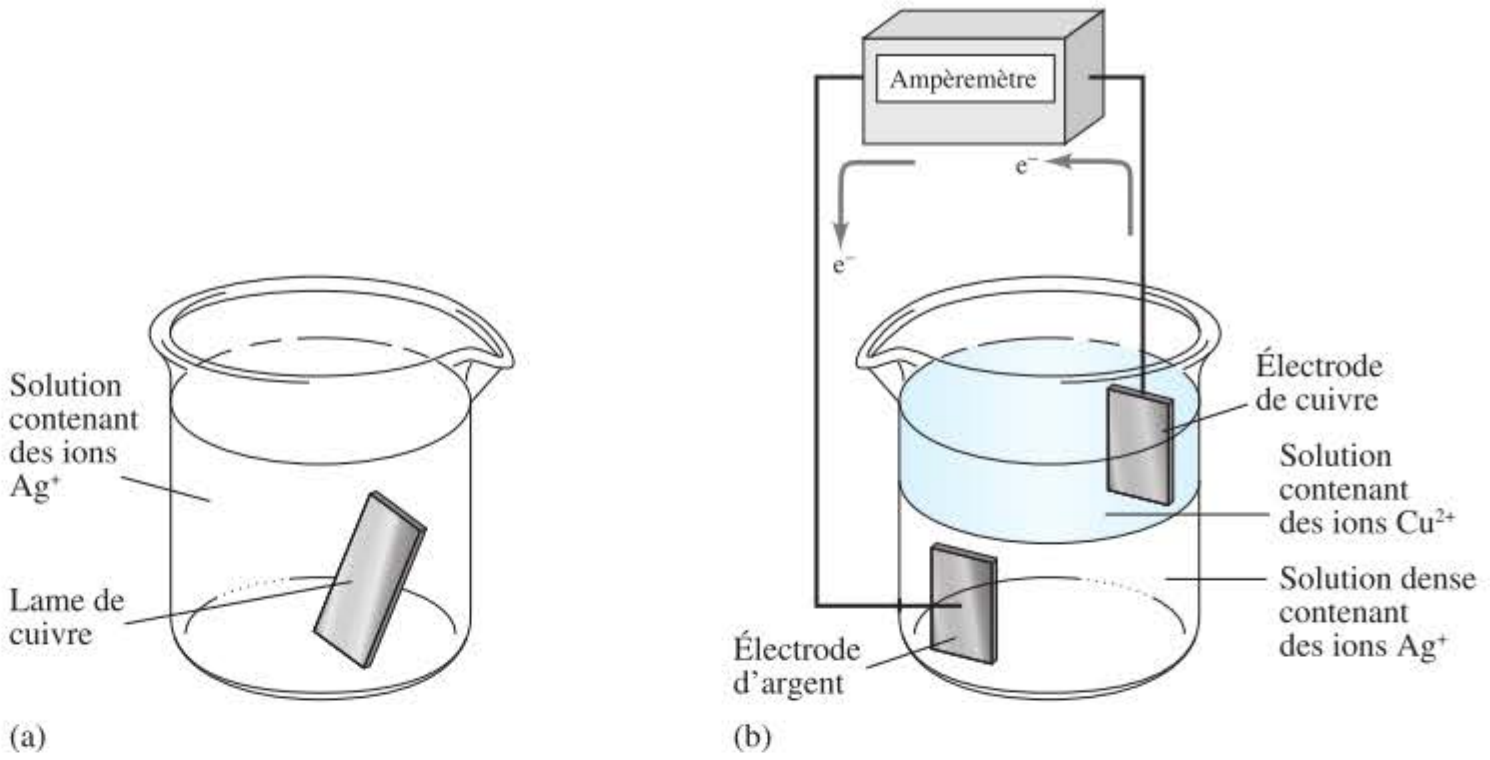


Figure 18-2 Comparaison entre les voies (a) directe et (b) indirecte.

La voie directe

Les ions Ag^+ sont mis en présence d'une lame de cuivre (**figure 18-2a**). À mesure que la réaction 18-3 se poursuit, la lame s'alourdit (formation de 2 Ag aux dépens de 1 Cu). On observe que l'augmentation de masse, d'abord rapide, décroît progressivement et finit par s'annuler. Le système a alors atteint son état d'équilibre et cesse d'évoluer.

La voie indirecte

Ag^+ et Cu ne sont plus en contact (**figure 18-2b**). À cet effet, on verse dans le fond d'un bécher une solution très concentrée d'ions Ag^+ que l'on met en présence d'une lamelle d'argent. Au-dessus de cette solution, on place une solution qui contient des ions Cu^{2+} et une lamelle de cuivre. Rien ne se passe dans la cellule ainsi constituée, puisque que les deux réactifs sont physiquement séparés l'un de l'autre.

Si l'on réunit à présent les lamelles de cuivre et d'argent en les connectant à un ampèremètre, l'instrument indique qu'il y a passage de courant dans un sens tel que les électrons se déplacent du cuivre vers l'argent, dont le potentiel est par conséquent plus positif que celui du cuivre. Les électrons fournis à la lamelle d'argent ne peuvent que réagir selon la demi-réaction

$$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag(s)$$

La **cathode** est l'électrode où se produit la réduction. L'**anode** est l'électrode où se produit l'oxydation.

La lamelle d'argent constitue ce qu'on appelle une **électrode**. Plus spécifiquement, l'électrode d'argent est dans ce cas une **cathode** où se déroule un processus de **réduction** (les électrons vont vers la solution).

Voici d'autres réactions **cathodiques** ou de réduction :

$$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$$

$$NO_3^- + 10H^+ + 8e^- \rightarrow NH_4^+ + 3H_2O$$

En solution aqueuse, c'est la réaction $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2(g)$ qui se produit à la cathode, pour autant qu'aucune espèce plus facilement réductible ne soit présente.

Dans ces deux derniers cas, on utilise une électrode dite **inerte**, ou inattaquable, telle que le platine. Notez que, dans la dernière réaction, ce sont des anions qui sont réduits à la cathode : il n'y a donc aucun lien entre la charge portée par l'ion et le sens de la réaction à laquelle il participe.

Les électrons consommés à l'électrode d'argent sont produits par l'**oxydation** du cuivre selon la demi-réaction

$$Cu(s) \rightarrow Cu^{2+} + 2\ e^-$$

En solution aqueuse, c'est la réaction $2H_2O \rightarrow O_2(g) + 4H^+ + 4e^-$ qui se produit préférentiellement à l'anode pour autant que le milieu ne contienne aucune espèce plus facilement oxydable.

Le cuivre constitue l'**anode**. Ainsi, à l'inverse des réactions cathodiques qui consomment des électrons, les réactions anodiques en produisent. À titre d'exemple, citons les réactions

$$2\ Cl^- \rightarrow Cl_2(g) + 2\ e^-$$

$$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^-$$

Le comportement de Fe^{2+} peut sembler quelque peu inhabituel, puisque c'est un cation plutôt qu'un anion qui atteint l'électrode et y cède un électron. En fait, l'oxydation d'un cation à l'anode ou la réduction d'un anion à la cathode sont des processus assez fréquents.

qui peuvent s'effectuer sur une électrode de platine.

Les électrons injectés par l'anode de cuivre dans le circuit extérieur ne peuvent s'accumuler et sont mis à disposition de la cathode d'argent qui les consomme quantitativement. Le processus global peut se décomposer très simplement en couplant les deux demi-réactions de sorte que les électrons en disparaissent. On retrouve ainsi l'équation 18-3 représentative de la réaction d'oxydoréduction. À mesure que le temps s'écoule, le courant décroît et finit par s'annuler. À ce moment, l'équilibre chimique est atteint : réactifs et produits présentent des valeurs qui vérifient la constante d'équilibre de la réaction 18-3.

À l'équilibre chimique, les deux demi-réactions continuent, mais leurs vitesses sont égales.

La comparaison entre les voies directe et indirecte met en évidence un fait fondamental : c'est la *même réaction* qui procède dans les deux cas et l'état final est déterminé par la *même constante d'équilibre*. On conçoit que la voie indirecte, qui permet de décomposer la réaction globale en ses deux demi-réactions, constitue une source très riche d'informations détaillées sur les réactions d'oxydoréduction (valeurs d'équilibre, cinétique, influence de facteurs tels que concentration et température, etc…). À cet effet, il faut abandonner la cellule simplifiée ci-dessus, car elle s'altère avec le temps par homogénéisation progressive. Il importe d'introduire les nouveaux paramètres de nature électrique qu'il faudra utiliser et de spécifier comment les mesurer correctement, sans qu'il y ait la moindre ambiguïté sur leur valeur et sur leur signe.

18B LES CELLULES ÉLECTROCHIMIQUES

Une **cellule électrochimique** s'organise autour de deux électrodes immergées dans des solutions conductrices (figures 18-3a, b et c). Dans la plupart des cas étudiés, les électrolytes entourant chacune des électrodes sont différents et doivent être séparés efficacement pour éviter toute réaction directe, mais sans être pour autant isolés électriquement. À cet effet, on intercale entre les deux solutions une **jonction électrolytique*** qui fait office de liaison. La conduction d'électricité d'un compartiment à l'autre est assurée par le déplacement des charges électriques que constituent les cations et les anions présents dans la jonction.

On utilise les **jonctions électrolytiques** afin d'empêcher que les constituants des deux solutions composant les cellules électrochimiques ne se mélangent. Habituellement, les deux extrémités de la jonction sont munies de disques en verre fritté ou d'autres dispositifs qui préviennent tout écoulement de liquide d'un côté à l'autre de la cellule.

Le fonctionnement d'une cellule électrochimique s'exprime en termes de potentiels et de courants. Ces deux paramètres possèdent un signe (+ ou –) et il est essentiel de définir comment les mesurer correctement.

Le **voltmètre** mesure la **différence de potentiel** (ou **tension**) appliquée entre ses deux bornes sans en perturber la valeur, car il possède une résistance interne pratiquement

Certaines cellules électrochimiques fonctionnent avec leurs deux électrodes immergées dans le même électrolyte ; on les appelle des **cellules sans jonction liquide**. Pour un exemple de ce type de cellule, voir la figure 19-2 et l'exemple 19-7.

*N.d.tr. : en anglais : *salt bridge*. Dans les ouvrages en français, on trouve aussi « pont ionique ».

infinie et ne consomme aucun courant appréciable. L'instrument possède sa propre polarité (borne – et borne +) et le signal qu'il affiche en présente également une. La lecture correcte s'effectue en notant que la valeur affichée est **positive** si le potentiel appliqué à la borne + est le plus positif. Lorsqu'on se dispense de préciser sur les figures la polarité des deux bornes, il est implicite que la borne positive se trouve à droite. Dans la figure 18-3a, le signe affiché indique que le potentiel imposé à droite est supérieur à celui de gauche, donc plus positif.

L'**ampèremètre**, ou galvanomètre, est un mesureur de courant non perturbant (sa résistance interne est pratiquement nulle) qui possède lui aussi des bornes + et –. La lecture d'une valeur **positive** signifie que l'instrument est traversé par un courant qui le parcourt intérieurement de sa borne d'entrée + à sa borne de sortie –. Le mouvement des électrons s'opère donc en sens inverse (de – vers +). La figure 18-3b illustre l'affichage d'une valeur positive. On en déduit que le courant se dirige vers la gauche et que le flux des électrons s'opère par conséquent en sens inverse. Tout comme pour le voltmètre, l'absence de spécification signifie que la borne positive est à droite.

18B-1 Les trois modes de fonctionnement d'une cellule électrochimique

Ces modes sont entièrement déterminés par les caractéristiques du circuit extérieur comme le montrent les figures 18-3a, b et c.

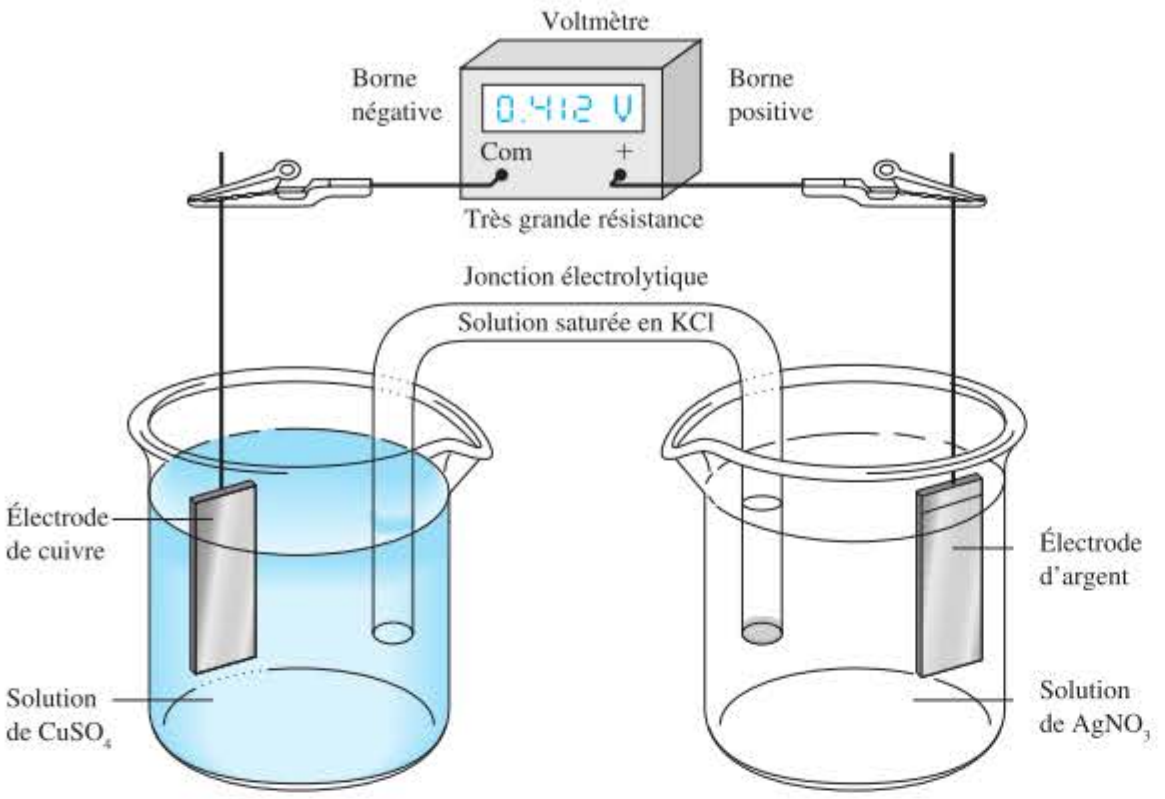
Circuit ouvert (ou courant nul)

Lorsque les solutions de $CuSO_4$ et de $AgNO_3$ sont 0,0200 M, la tension développée par la cellule électrochimique vaut + 0,412 V, comme le montre la figure 18-3a.

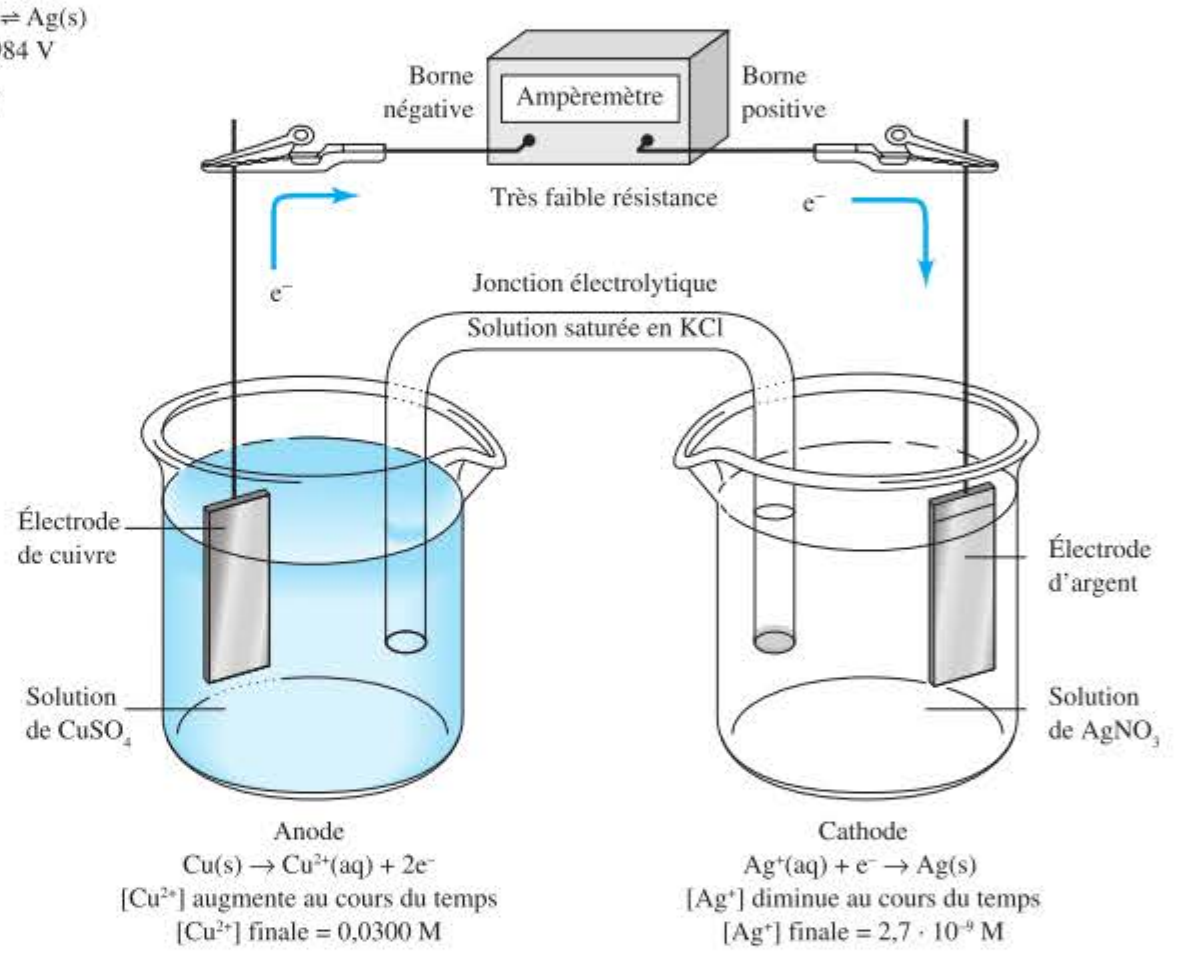
Dans la **figure 18-3a**, il ne circule *aucun courant* et le circuit est dit *ouvert*. Il n'existe donc ni cathode, ni anode. Toutefois, on tolère souvent ces appellations en considérant fictivement que la cellule fonctionne comme une pile. La différence de potentiel développée par la cellule (soit ici $E_{Ag} - E_{Cu}$) constitue sa tension. Cette tension doit nécessairement être rapportée à l'une des deux électrodes (ici, la référence est Cu) pour qu'on puisse lui attribuer un signe. Pour rappel, la tension de cellule se mesure en utilisant un voltmètre à résistance interne infinie, dont la borne négative est connectée à l'électrode prise comme référence.

Plus exactement, cette tension est égale à la différence entre les *potentiels absolus* des deux demi-cellules, ou potentiels absolus d'électrode, rapportés au cœur de la solution. Bien qu'on n'ait aucune possibilité d'accéder aux valeurs de ces potentiels absolus (voir encadré 18-3), on peut aisément en déterminer les valeurs *relatives*. Par exemple, si l'on remplace la demi-cellule Ag par une électrode de palladium immergée dans une solution de sulfate de palladium, le voltmètre indique quelque 0,2 V de plus. Puisque la demi-cellule opposée (Cu) est restée inchangée, il est évident que le potentiel de la nouvelle demi-cellule se situe à + 0,2 V de celle qui implique l'argent. Cette méthode de substitution peut être utilisée pour n'importe quelle autre demi-cellule, que l'on peut donc caractériser par son potentiel relatif propre. On peut ainsi établir une échelle de potentiels relatifs.

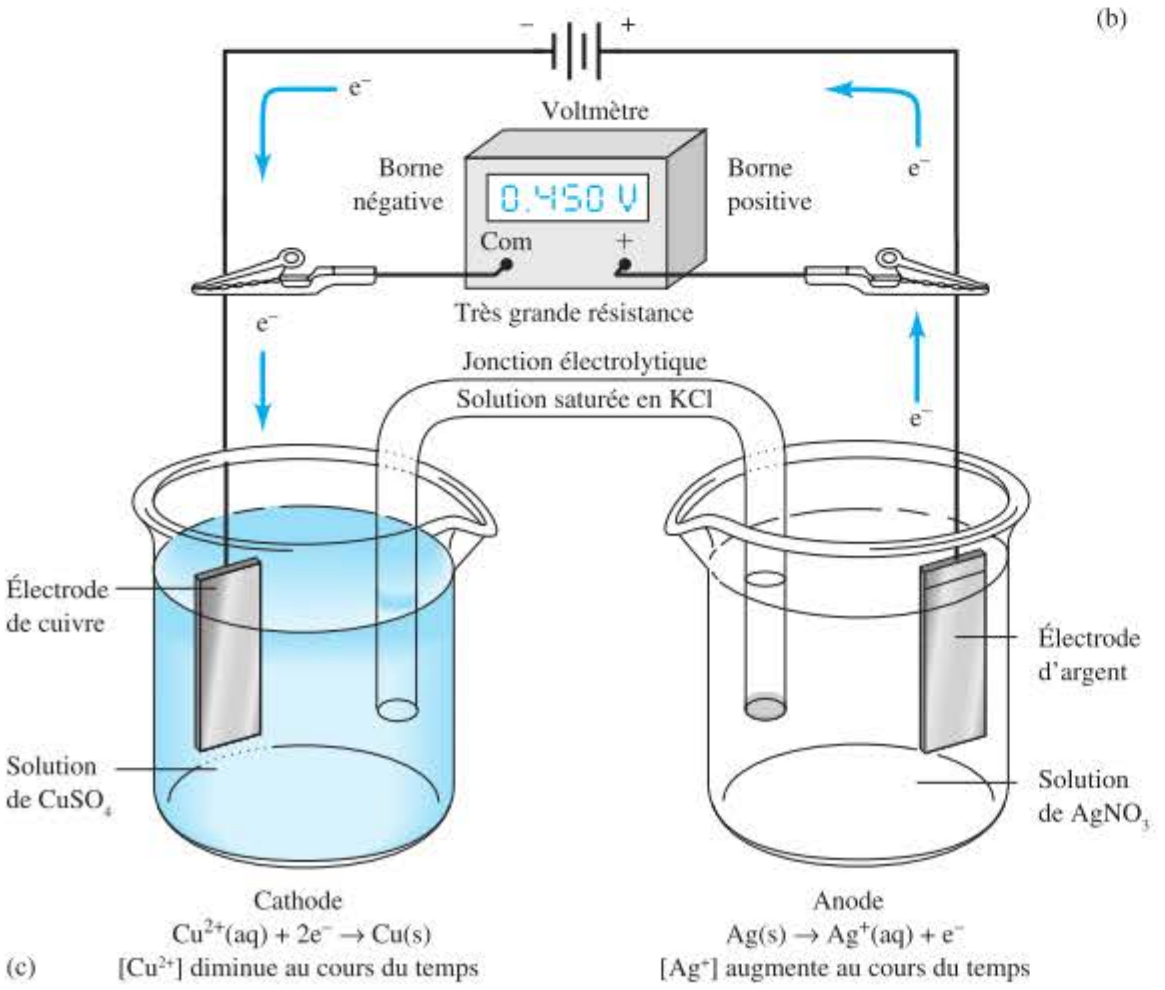
La caractéristique capitale des tensions à courant nul réside dans le fait qu'elles reflètent le couplage de deux demi-réactions qui sont chacune à leur équilibre thermodynamique, en l'absence de toute perturbation d'origine extérieure. La mesure de ces tensions est à la base des diverses méthodes analytiques dites *potentiométriques* (voir chapitre 21).



(a) $E_{cellule} = E_{Ag} - E_{Cu} = 0{,}6984\text{ V} - 0{,}2867\text{ V} = 0{,}412\text{ V}$



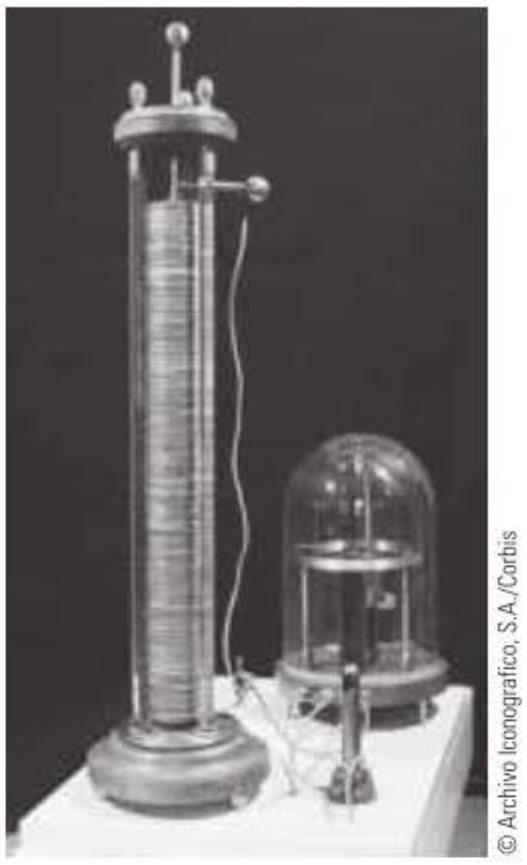
(b) $E_{cellule\ final} = E_{Ag} - E_{Cu} = 0{,}2919\text{ V} - 0{,}2919\text{ V} = 0{,}000\text{ V}$



(c)

Figure 18-3
(a) Cellule galvanique en circuit ouvert.
(b) Cellule galvanique au travail.
(c) Cellule d'électrolyse.

© Bettman Corbis



© Archivo Iconografico, S.A./Corbis

Alessandro Volta (1745–1827), un physicien italien, fut l'inventeur de la première pile, qu'on appelle pile voltaïque ou pile de Volta. Elle est constituée d'un empilement alterné de disques de cuivre et de zinc séparés par des rondelles de carton imbibées d'eau salée. En l'honneur de sa contribution décisive au développement de l'électricité, on a appelé l'unité de différence de potentiel *volt* d'après son nom. De plus, en langage courant, on appelle souvent *voltage* la différence de potentiel.

Mode galvanique (pile)

Si le voltmètre de la figure 18 est shunté par un circuit extérieur qui permet à la cellule électrochimique d'y débiter *spontanément* du courant aux dépens de ses propres réactifs. Elle fonctionne dès lors comme *pile* (on l'appelle aussi *cellule galvanique* ou *voltaïque*). Le shunt peut être de nature très variée (résistance ohmique, moteur électrique, ampoule d'éclairage…), sa fonction étant toujours de consommer l'énergie électrique en la transformant (en chaleur, en énergie mécanique, en lumière…).

On intercale un galvanomètre en série dans le circuit pour mesurer la valeur et le signe du courant. Notez que la tension et le courant présentent *la même polarité*. Les électrons produits à l'anode de cuivre circulent de gauche à droite en empruntant le circuit extérieur. Arrivés à la cathode d'argent, ils y réduisent les ions Ag^+ présents en solution. La cellule conserve donc la *même polarité* que la configuration en circuit ouvert, quoique la valeur absolue de sa tension puisse quelque peu décroître, et ce d'autant plus que la demande en courant (contrôlée par la résistance R) est grande. Le *court-circuit* réalise un cas extrême de fonctionnement galvanique : le courant est alors maximal et la pile évolue le plus rapidement possible vers son équilibre global final. Lorsque cet état est atteint, et pour des volumes égaux de solution dans les deux compartiments, on observe que la concentration en ions Cu^{2+} est passée de 0,0200 M à 0,0300 M, alors que celle des ions Ag^+ est tombée à environ $2{,}7 \cdot 10^{-9}$ M.

Notez que courants et potentiels ne sont pas corrélés. Le potentiel indique le niveau énergétique de la demi-réaction (information qualitative qui permet de l'identifier), tandis que le courant exprime dans quels sens et avec quelle vitesse elle procède (données qualitatives).

Régime d'électrolyse

Dans la figure 18-3c, le fonctionnement de la cellule est inversé par rapport au cas précédent. En effet, on a inséré dans le circuit extérieur une source de tension

suffisamment élevée (batterie, dynamo…) pour qu'elle impose sa loi à la cellule. La cellule est ainsi contrainte d'accepter l'énergie électrique qui lui est fournie, et par conséquent, elle accroît ses réserves en réactif (processus d'accumulation). Le galvanomètre indique que le flux d'électrons s'est inversé ($I < 0$). Ce retournement du courant fait de la cathode du régime galvanique une anode, et réciproquement. Ceci entraîne l'inversion des deux demi-réactions et de la réaction globale. Toutefois, le voltmètre continue à afficher *le même signe*, avec une valeur absolue sensiblement inchangée (d'autant plus divergente que la cellule électrochimique est sous-dimensionnée par rapport à la source extérieure). La tension de la cellule ne dépend donc pas de la polarité du courant.

Pour les piles comme pour les cellules d'électrolyse, n'oubliez pas que (1) la réduction a toujours lieu à la cathode et (2) l'oxydation a toujours lieu à l'anode.

La comparaison des trois modes opérationnels montre qu'ils diffèrent essentiellement par la polarité du courant (nulle, positive ou négative selon le cas). Par contre, *le signe de la différence de potentiel aux bornes de la cellule (sa tension) reste inchangé.* Un exemple concret, tiré du quotidien, en fournit la démonstration évidente. Considérons une batterie d'automobile de 12 V. Si la voiture est remisée et que rien n'y fonctionne, cette batterie constitue une cellule à courant nul. L'allumage des phares la transforme en cellule galvanique. Si l'on se borne à faire tourner la génératrice, on passe en régime d'électrolyse. L'insertion d'un voltmètre aux bornes de cette batterie démontrera sans équivoque que la polarité reste identique dans les trois cas envisagés.

Les **cellules galvaniques** (les **piles**) produisent de l'énergie électrique ; les **cellules d'électrolyse** en consomment.

La pile de la figure 18-3 est un exemple de *cellule réversible*, dans laquelle le sens de la réaction chimique est inversé lorsqu'on change le sens du courant. Dans une *cellule irréversible*, la modification du sens du courant provoque une demi-réaction totalement différente à l'une ou aux deux électrodes.

Dans une **cellule réversible**, l'inversion du courant induit l'inversion du sens de la réaction chimique. Dans une **cellule irréversible**, l'inversion du courant induit une demi-réaction différente à l'une ou aux deux électrodes.

Notez qu'il existe des méthodes électrochimiques où l'on réalise des conditions d'électrolyse extrêmes telles que la polarité de la cellule électrochimique se trouve totalement contrôlée par celle de la source extérieure et est par conséquent susceptible de changer de signe. De telles situations sont décrites dans les chapitres 20 et 21.

ENCADRÉ 18-2

La pile à densité de Daniell

La pile à densité de Daniell fut l'une des premières cellules galvaniques qui ait trouvé une vaste utilisation pratique. Elle fut employée au milieu du 19e siècle comme source de courant continu dans les réseaux télégraphiques. Comme le montre la figure 18E-1, la cathode est une plaque de cuivre immergée dans une solution saturée de sulfate de cuivre. Une solution beaucoup moins dense de sulfate de zinc dilué est délicatement versée par dessus, et une électrode massive en zinc y est plongée. Les deux demi-réactions d'électrode sont

$$Zn(s) \rightarrow Zn^{2+} + 2e^- \quad \text{(anode)}$$

$$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu(s) \quad \text{(cathode)}$$

Cette pile développe 1,18 V, une tension qui diminue progressivement avec le temps ou en cours d'utilisation.

On montre une version moderne de la pile de Daniell sur la planche en couleur 11.

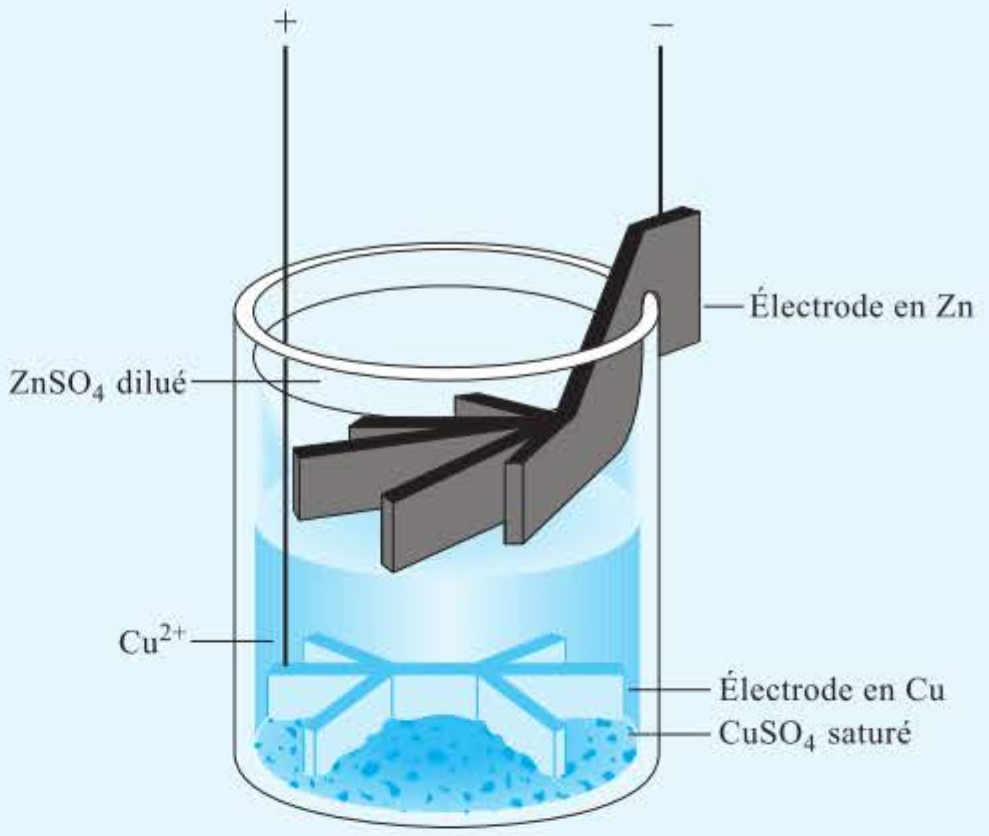


Figure 18E-1 Une pile à densité de Daniell.

18B-2 Les chaînes électrochimiques

Une **chaîne électrochimique** est une notation abrégée qui donne une description complète de la cellule. Elle inclut la nature des électrodes, la nature et la concentration des deux couples rédox impliqués, et éventuellement la nature de la jonction électrolytique. Dans une chaîne électrochimique, les constituants de l'anode sont toujours présentés à gauche et ceux de la cathode à droite.

La phase frontière qui sépare l'électrode et la solution est appelée une **interface**.

Un **potentiel de jonction liquide** est une différence de potentiel qui se crée de part et d'autre de l'interface entre deux solutions d'électrolyte de composition différente.

L'usage s'est établi de schématiser la cellule électrochimique par une série de symboles disposés sur une seule ligne typographique. C'est ainsi que la cellule de la figure 18-3b, qui fonctionne en pile, se représente par la chaîne électrochimique suivante

$$Cu \mid Cu^{2+}\ (0{,}0200\ M) \parallel Ag^{+}\ (0{,}0200\ M) \mid Ag \qquad (18\text{-}5)$$

Une convention arbitraire impose de placer systématiquement l'**anode à gauche**. La primauté est ainsi accordée au courant plutôt qu'au potentiel. Chaque barre verticale représente une **interface**, c'est-à-dire la jonction entre deux phases où s'établit une différence de potentiel. La première barre verticale indique qu'il existe une différence de potentiel à l'interface entre l'électrode de cuivre et la solution de sulfate de cuivre. La double barre verticale représente les interfaces présentes aux deux extrémités du pont électrolytique. À chacune de ces interfaces apparaît un **potentiel de jonction liquide** qui résulte de la différence des vitesses de déplacement des ions de la demi-cellule et du pont électrolytique. Un potentiel de jonction liquide peut valoir plusieurs dizaines de millivolts, mais les potentiels de jonction pris aux deux extrémités du pont ont tendance à s'annuler. La résultante globale ne dépasse généralement pas quelques millivolts. Dans ce chapitre, on néglige systématiquement la contribution des potentiels de jonction liquide à la différence de potentiel totale de la cellule.

Si l'on veut représenter les composés utilisés lors de la confection de la pile plutôt que les espèces actives, on peut écrire la pile considérée comme suit :

$$Cu \mid CuSO_4\ (0{,}0200\ M) \parallel AgNO_3\ (0{,}0200\ M) \mid Ag$$

Lorsqu'elle fonctionne en régime d'électrolyse, la cellule doit être représentée par

$$Ag \mid Ag^{+}\ (0{,}0200\ M) \parallel Cu^{2+}\ (0{,}0200\ M) \mid Cu$$

En plaçant la demi-cellule d'argent à gauche, on indique que l'argent constitue l'anode. La convention d'écriture des chaînes électrochimiques entraîne ainsi un corollaire

important : si l'anode (placée en tête de chaîne) possède un potentiel plus positif que la cathode, on a affaire à une cellule d'électrolyse. Dans le cas inverse, il s'agit d'une pile (ou, par extension arbitraire, d'une cellule à courant nul).

18B-3 Le transport de courant dans les cellules électrochimiques

La figure 18-4 montre le mouvement des divers porteurs de charge dans une cellule galvanique au cours de sa décharge. Les électrodes sont reliées par un fil conducteur pour que la réaction spontanée se produise. Dans cette cellule électrochimique, trois mécanismes distincts sont impliqués dans le transport des charges :

1. Dans tout le circuit extérieur, électrodes comprises, le courant est exclusivement assuré par le déplacement des **électrons**. Notez que, par convention, le courant, symbolisé par i, circule dans le sens inverse des électrons.

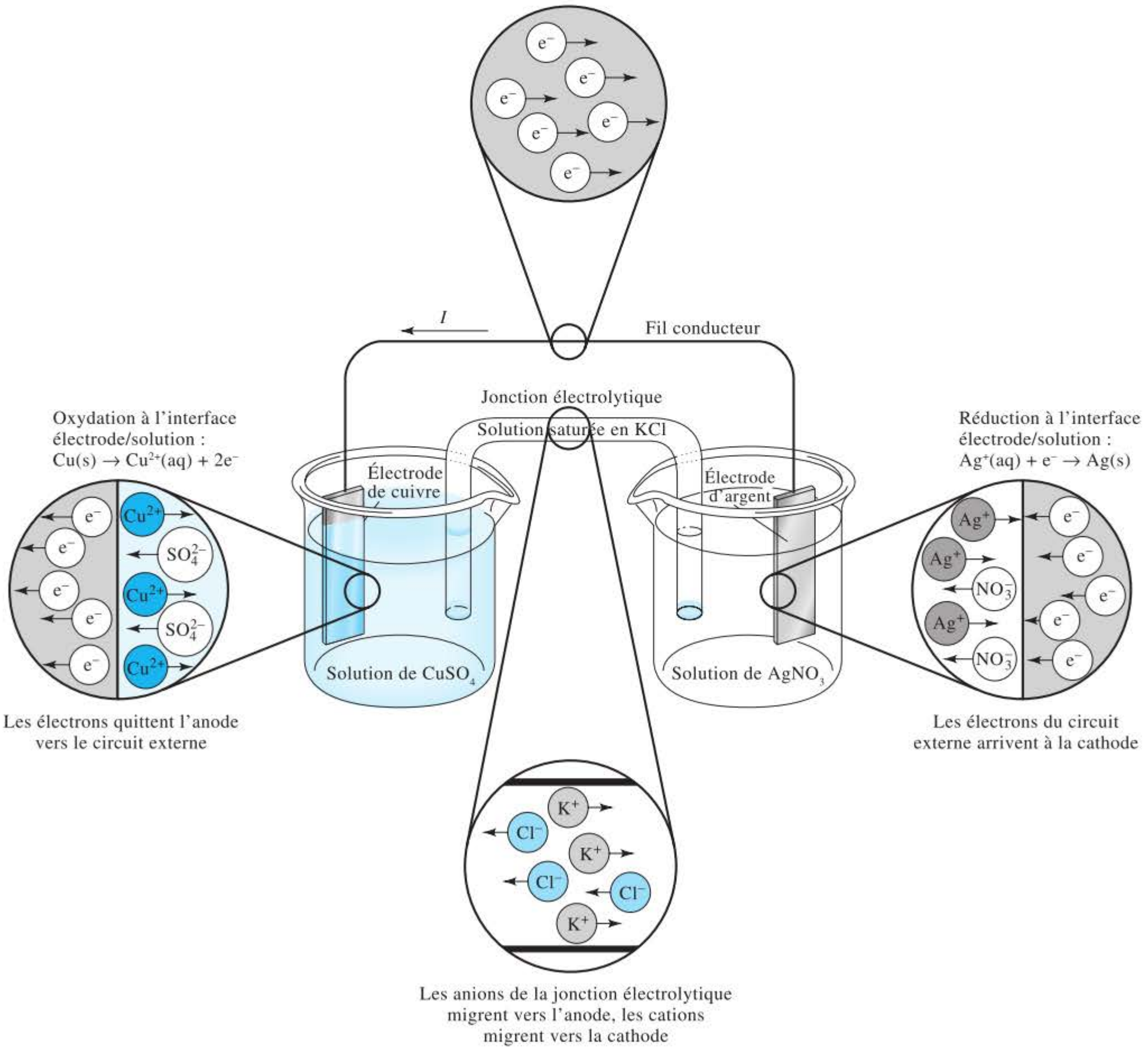


Figure 18-4 Mouvement des charges dans une cellule galvanique.

2. À l'intérieur de la cellule, dans l'électrolyte des deux compartiments et de la jonction, l'électricité est transportée par des **cations** et des **anions** qui migrent en sens inverse les uns des autres. À l'électrode de gauche, le cuivre est oxydé en ions cuivre(II) et cède des électrons à l'électrode. Comme le montre la figure 18-4, les cations formés s'éloignent de l'électrode vers le cœur de la solution, alors que les anions sulfate migrent vers l'anode de cuivre. À l'intérieur de la jonction électrolytique, les anions chlorure migrent vers le compartiment cuivre, alors que les cations potassium migrent vers le compartiment argent. Dans le compartiment de droite, les cations argent migrent vers l'électrode d'argent et les anions nitrate s'éloignent de l'électrode vers le cœur de la solution.
3. À la surface même des électrodes s'opèrent des processus de **transfert électronique** entre les électrons et les réactifs impliqués : réduction à la cathode et oxydation à l'anode.

Dans la jonction électrolytique, le transport d'électricité est assuré par le mouvement des anions vers l'anode et des cations vers la cathode.

18C LES POTENTIELS D'OXYDORÉDUCTION

La différence qui s'établit entre les électrodes de la figure 18-3a est une mesure de la tendance de la réaction

$$2Ag^+ + Cu(s) \rightleftharpoons 2Ag(s) + Cu^{2+}$$

à évoluer d'un état de non équilibre vers un état d'équilibre. La tension de cellule $E_{cellule}$ est liée à l'énergie libre de la réaction ΔG par

$$\Delta G = -nFE_{cellule} \tag{18-6}$$

Si les réactifs et les produits sont dans leur **état standard**, la tension de cellule est appelée **potentiel standard de cellule** $E^0_{cellule}$. Cette grandeur est liée à l'énergie libre standard et donc à la constante d'équilibre :

$$\Delta G^\circ = -nFE^0_{cellule} = -RT \ln K \tag{18-7}$$

où R est la constante des gaz et T la température absolue.

L'**état standard** d'une substance est un état de référence qui permet d'obtenir des valeurs relatives de grandeurs thermodynamiques telles que énergie libre, activité, enthalpie et entropie. On attribue une activité unitaire à toutes les substances dans leur état standard. Pour les gaz, l'état standard a les propriétés d'un gaz idéal, mais à la pression d'une atmosphère. On dit donc qu'il s'agit d'un état *hypothétique*. Pour les liquides purs et les solvants, l'état standard est un état *réel* correspondant à la substance pure à une température et une pression spécifiées. Pour les solutés en solution diluée, l'état standard est un état hypothétique qui a les propriétés d'un soluté infiniment dilué, mais en concentration unitaire (molarité, molalité ou fraction molaire). L'état standard d'un solide est un état réel qui correspond au solide pur dans sa forme cristalline la plus stable.

18C-1 La convention de signe des tensions des cellules électrochimiques

La *tension* de cellule $E_{cellule}$ est une grandeur d'ordre thermodynamique : c'est la différence de potentiel qui s'établit, *à courant strictement nul*, entre les deux électrodes. La valeur absolue (c'est-à-dire signe exclu) est appelée la *force électromotrice de la cellule* (f.é.m.).

En électrochimie, la connaissance du signe est essentielle. Le problème est qu'aucune caractéristique de la cellule ne permet d'y accéder à priori, puisque rien ne permet de privilégier une borne plutôt qu'une autre en tant que niveau de base. On est donc forcé de prendre une décision arbitraire en choisissant pour potentiel de *base* celui d'une des deux électrodes. Généralement, on choisit l'électrode de gauche comme électrode de base, ce qui entraîne pour la définition de la tension de cellule

$$E_{cellule} = E_{droite} - E_{gauche} \tag{18-8}$$

La tension de cellule, mesurée à courant nul, vaut donc le potentiel de l'électrode couplée diminué du potentiel de base, les deux potentiels étant pris avec leurs signes respectifs. Expérimentalement, E_{gauche} est la tension (en valeur et en signe) qu'affiche un voltmètre dont la borne négative est connectée à l'électrode de gauche.

Les bornes des voltmètres respectent un code de couleurs. La borne positive est rouge et la borne neutre, ou la masse, est noire.

Si l'une des deux électrodes de la cellule considérée est une électrode de référence (telle que ESH), celle-ci sera automatiquement prise pour électrode de base, son potentiel étant par conséquent E_{gauche}. Si l'on s'écarte des conditions thermodynamiques en faisant fonctionner la cellule comme pile, l'examen de la figure 18-3 mène à la conclusion que l'électrode de base constitue l'anode si E_{cellule} est positif, et la cathode si sa valeur est négative. Toutefois, il est préférable d'éviter de raisonner en termes de sens du courant, puisque celui-ci doit rester strictement nul. Le concept de cathode et d'anode disparaît à l'équilibre électrochimique. Néanmoins, on utilise parfois ces expressions qui sous-tendent alors l'hypothèse (non fondée) que la cellule « fonctionne » comme une pile.

Les tables de potentiels d'électrode

Bien que l'on ne puisse pas mesurer les potentiels absolus d'électrode (voir l'encadré 18-3), on peut facilement déterminer des potentiels relatifs d'électrode. Par exemple, si l'on remplace l'électrode de cuivre de la cellule de la figure 18-3a par une électrode de cadmium plongée dans une solution de sulfate de cadmium, le voltmètre indique environ 0,7 V de plus que pour la cellule initiale. Puisque le compartiment de droite est inchangé, on peut en conclure que le potentiel de la demi-cellule de cadmium est inférieur d'environ 0,7 V à celui du cuivre (donc que le cadmium est un meilleur réducteur que le cuivre). Si l'on remplace l'électrode de cuivre par d'autres électrodes tout en conservant la même électrode de référence, on peut établir une table de potentiels relatifs, comme on l'explique dans le paragraphe 18C-3.

La décharge d'une cellule galvanique

La cellule galvanique de la figure 18-3a est dans un état d'**équilibre électrochimique** puisque la très grande résistance du voltmètre empêche que la cellule se décharge de manière significative. Ainsi donc, lorsqu'on mesure la tension de cellule, il ne se produit aucune réaction chimique, et ce que l'on mesure représente la tendance de la réaction à se produire si on le lui permettait. Pour la cellule Cu/Ag avec les concentrations données, la tension de cellule mesurée en circuit ouvert vaut + 0,412 V, comme on l'a déjà noté.

Si on laisse la pile se décharger en remplaçant le voltmètre par un ampèremètre à faible résistance, comme on le montre dans la **figure 18-3b**, la réaction chimique spontanée se produit. Le courant, élevé au début, décroît exponentiellement au cours du temps. Lorsque l'**équilibre chimique** est atteint (**figure 18-5**), la cellule ne débite plus de courant et la tension de cellule vaut 0,000 V : la pile est plate ! La concentration en ions cuivre à l'équilibre chimique vaut 0,0300 M, alors que la concentration en ions argent chute à $2{,}7 \cdot 10^{-9}$ M.

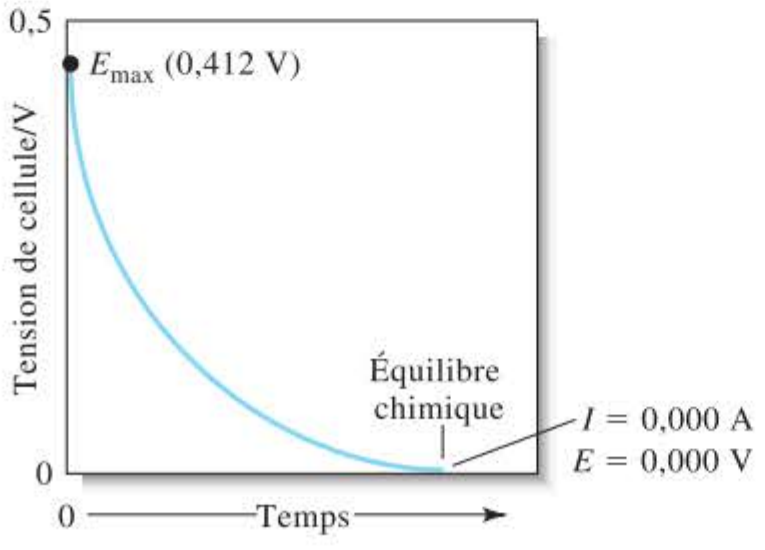


Figure 18-5 Tension de la cellule galvanique de la figure 18-3b en fonction du temps. Le courant de la cellule, qui est directement lié au potentiel de cellule, décroît également de la même manière.

ENCADRÉ 18-3

Pourquoi ne peut-on pas mesurer les potentiels absolus d'électrode ?

Bien qu'il ne soit pas difficile de mesurer le potentiel **relatif** d'une demi-cellule, il est impossible de déterminer son potentiel absolu parce que les appareils de mesure ne peuvent mesurer que des **différences** de potentiel. Pour mesurer le potentiel d'une électrode, on lui connecte une des bornes d'un voltmètre. L'autre borne doit être nécessairement mise en contact électrique avec la solution par l'intermédiaire d'un autre fil conducteur pour boucler le circuit. Toutefois, ce deuxième contact implique inévitablement la création d'une nouvelle interface solide/solution qui se comporte comme une deuxième demi-cellule à laquelle est associé un potentiel propre. Dès lors, ce qui est mesuré n'est pas un potentiel absolu de demi-cellule, mais bien la différence entre le potentiel de la demi-cellule étudiée et le potentiel de la demi-cellule créée par le nouveau contact entre le fil et la solution.

L'impossibilité de mesurer les potentiels absolus de demi-cellule ne présente aucun inconvénient pratique parce que les potentiels relatifs de demi-cellule sont tout aussi utiles, à condition d'être tous rapportés à une même demi-cellule de référence. Les potentiels relatifs se combinent aisément pour évaluer les potentiels de cellule. On peut aussi les utiliser pour calculer des constantes d'équilibre et pour construire des courbes théoriques de titrage.

18C-2 L'électrode standard à hydrogène

L'**électrode standard à hydrogène** (*ESH*) est aussi appelée l'**électrode normale à hydrogène** (*ENH*).

Pour que les valeurs des potentiels relatifs d'électrode soient compatibles entre elles et utilisables dans des applications, il faut s'accorder sur le choix d'une demi-cellule de référence qui soit universellement adoptée. Cette électrode doit être réversible, facile à construire et se comporter de manière parfaitement reproductible. L'**électrode standard à hydrogène (ESH)** remplit ces conditions et est utilisée depuis de nombreuses années comme électrode de référence universelle. C'est une **électrode à gaz** typique.

La **figure 18-6** montre en quoi consiste une électrode à hydrogène. Le conducteur métallique est une plaque de platine qui a été préalablement **platinée**, c'est-à-dire recouverte de platine finement divisé (noir de platine) afin d'augmenter sa surface active. Cette électrode est immergée dans une solution aqueuse acide dont le pH est constant. La solution est saturée par de l'hydrogène que l'on fait barboter à pression constante sur la surface de l'électrode. Le platine ne participe pas à la réaction électrochimique et ne sert que de site de transfert des électrons. La demi-réaction à l'origine du potentiel de cette électrode est

$$2H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g) \qquad (18\text{-}9)$$

L'électrode à hydrogène de la figure 18-6 correspond à la demi-chaîne

$$Pt, H_2(p = 1{,}00\ atm) \mid H^+(a = xM) \parallel$$

Sur la figure 18-6, on précise que la pression partielle du gaz est de 1,00 atm et que la concentration des ions H^+ est xM. Cette électrode est réversible et se comporte dans un pile comme anode ou cathode selon la demi-cellule à laquelle elle est couplée. L'hydrogène est oxydé en ions H^+ lorsque l'électrode fonctionne comme anode. Inversement, lorsqu'elle sert de cathode, l'ion H^+ est réduit en hydrogène. Le plus souvent, elle fonctionne à courant nul, de manière à mieux préserver son potentiel.

Le noir de platine est une couche de platine finement divisé que l'on forme sur la surface d'une électrode de platine lisse par dépôt électrolytique (électrodéposition) à partir d'une solution d'acide chloroplatinique H_2PtCl_6. Le noir de platine accroît considérablement la surface spécifique sur laquelle la réaction H^+/H_2 peut se produire. Le noir de platine catalyse la réaction 18-9. Rappelez-vous que les catalyseurs ne modifient pas la position de l'équilibre final, mais qu'ils abrègent le temps nécessaire pour y parvenir.

La réaction 18-9 implique deux équilibres :

$$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2(aq)$$
$$H_2(aq) \rightleftharpoons H_2(g)$$

Soumise à un flux continu de gaz à pression constante, la solution maintient constante sa concentration en hydrogène moléculaire.

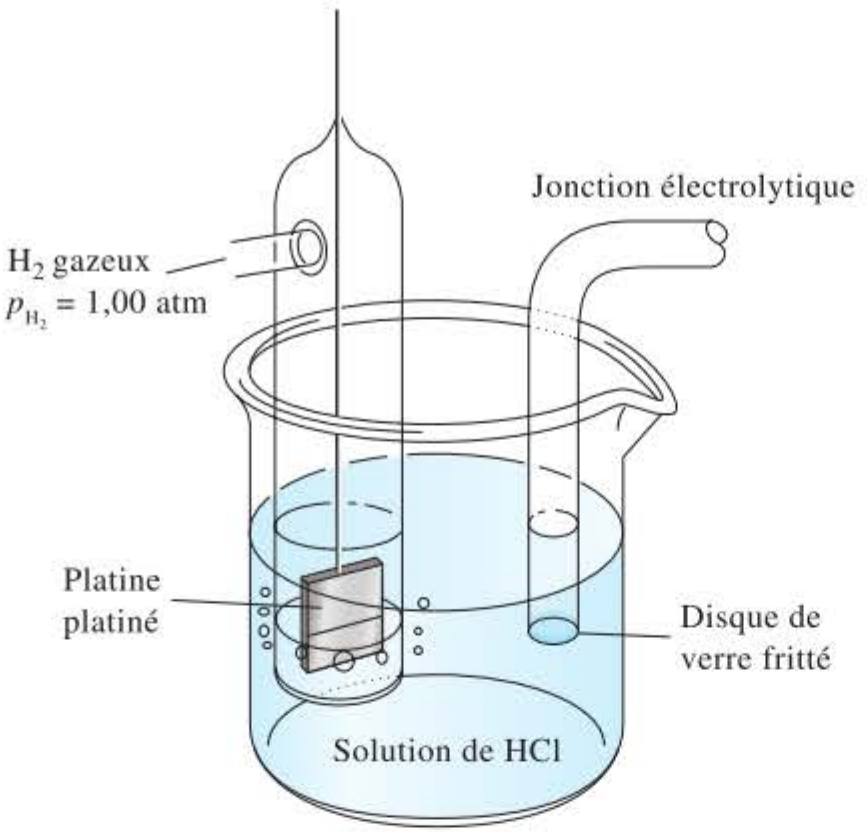


Figure 18-6 Une électrode à gaz à hydrogène.

$[H^+] = x\text{M}$

Le potentiel d'une électrode à hydrogène dépend de la température et des activités de H^+ et de H_2 en solution, l'activité de H_2 étant elle-même proportionnelle à la pression du gaz saturant. Pour l'ESH, l'activité des ions H^+ est 1,00 M et la pression partielle du gaz est de 1,00 atm. *Par convention, le potentiel de l'électrode standard à hydrogène est arbitrairement fixé à 0,000 V à toute température.* Il résulte de cette définition que la tension de toute cellule électrochimique constituée d'une électrode standard à hydrogène couplée à une autre électrode est donnée par le potentiel de cette dernière, en valeur et en signe.

Pour les mesures de routine, on utilise d'autres électrodes de référence d'un emploi plus commode. Quelques-unes d'entre elles sont décrites dans le paragraphe 21B.

❮ Pour p_{H_2} = 1,00 atm et a_{H^+} = 1,00 M, le potentiel de l'électrode à hydrogène a été arbitrairement fixé à exactement 0,000 V quelle que soit la température.

18C-3 Le potentiel d'électrode et le potentiel standard d'électrode

Le **potentiel d'électrode,** ou **potentiel d'oxydoréduction**, se définit comme le potentiel d'une cellule dans laquelle cette électrode constitue la demi-cellule de droite et l'électrode standard à hydrogène est la demi-cellule de gauche. Dès lors, pour obtenir le potentiel d'une électrode d'argent en contact avec une solution d'Ag^+, il faut construire une cellule comme celle de la figure 18-7. Dans cette cellule, la demi-cellule de droite est constituée d'une languette d'argent pur en contact avec une solution contenant des ions argent et l'électrode de gauche est l'électrode standard à hydrogène. Le potentiel d'électrode est défini comme dans l'équation 18-8. Comme l'électrode de gauche est l'électrode standard à hydrogène dont le potentiel a été arbitrairement fixé à 0,000 V, on peut écrire

$$E_{\text{cellule}} = E_{\text{droite}} - E_{\text{gauche}} = E_{\text{Ag}} - E_{\text{ESH}} = E_{\text{Ag}} - 0{,}000 = E_{\text{Ag}}$$

où E_{Ag} est le potentiel de l'électrode d'argent. Ce potentiel d'électrode (qu'il serait formellement plus correct de nommer « potentiel d'électrode relatif ») est en fait la **tension présentée par une cellule complète comprenant une électrode de référence rigoureusement définie**. Le potentiel d'une électrode, comme l'électrode d'argent de la **figure 18-7**, est parfois appelé E_{Ag} versus ESH pour souligner que c'est le potentiel d'une cellule complète utilisant l'électrode standard à hydrogène comme référence.

Le **potentiel standard d'électrode E^0** d'une demi-réaction est défini comme celui qui s'établit lorsque les activités de tous les réactifs et produits sont **unitaires**. Pour la cellule de la figure 18-7, on obtient la valeur de E^0 pour la demi-réaction

$$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag(s)$$

❮ Un potentiel d'électrode ou potentiel d'oxydoréduction est égal à la différence de potentiel lue sur un voltmètre dont la borne négative est connectée à l'ESH et la borne positive à l'électrode considérée. Ce potentiel, qui caractérise le comportement d'un couple rédox par rapport au couple H^+/H_2, s'appelle aussi **potentiel rédox** du couple.

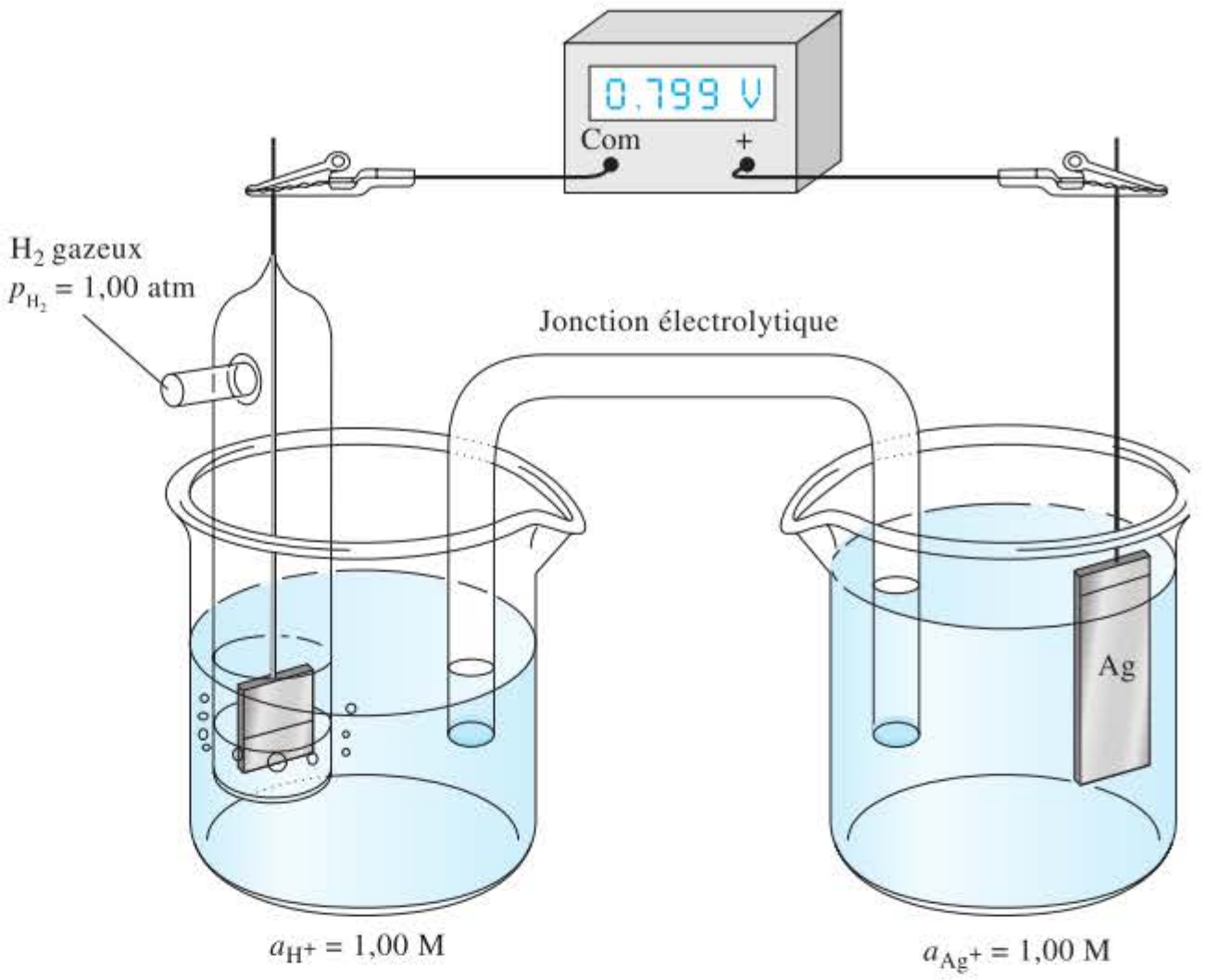


Figure 18-7 Mesure du potentiel standard d'oxydoréduction de la demi-réaction $Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag(s)$. Notez que les activités des ions en solution sont 1,00 M.

en mesurant $E_{cellule}$, le potentiel de la cellule dont la demi-cellule de droite est constituée d'une lamelle d'argent pur plongeant dans une solution dont l'activité en ions Ag^+ vaut 1,00 M et la demi-cellule de gauche est l'électrode standard à hydrogène. Cette cellule peut être représentée par la chaîne

$$Pt, H_2(p = 1{,}00\ atm) \mid H^+ (a_{H^+} = 1{,}00\ M) \parallel Ag^+ (a_{Ag^+} = 1{,}00\ M) \mid Ag$$

ou encore

$$ESH \parallel Ag^+ (a_{Ag^+} = 1{,}00\ M) \mid Ag$$

Cette cellule développe une tension de + 0,799 V. Notez que l'électrode d'argent est positive par rapport à l'électrode à hydrogène. En d'autres termes, les électrons circulent de l'électrode à hydrogène vers l'électrode d'argent, la réaction spontanée de la cellule étant donc

$$2Ag^+ + H_2(g) \rightarrow 2Ag(s) + 2H^+$$

Le potentiel mesuré est, *par définition,* le potentiel standard d'oxydoréduction caractérisant la demi-réaction considérée. On l'appelle aussi le potentiel rédox du **couple** Ag^+/Ag. La formulation correcte est :

$$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag(s) \qquad E^0_{Ag^+/Ag} = +\,0{,}799\ V$$

La **figure 18-8** illustre la définition du potentiel rédox standard de la demi-réaction

$$Cd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cd(s)$$

Contrairement à l'électrode d'argent, l'électrode de cadmium possède un potentiel plus négatif que celui de l'électrode standard à hydrogène. Le potentiel rédox standard du

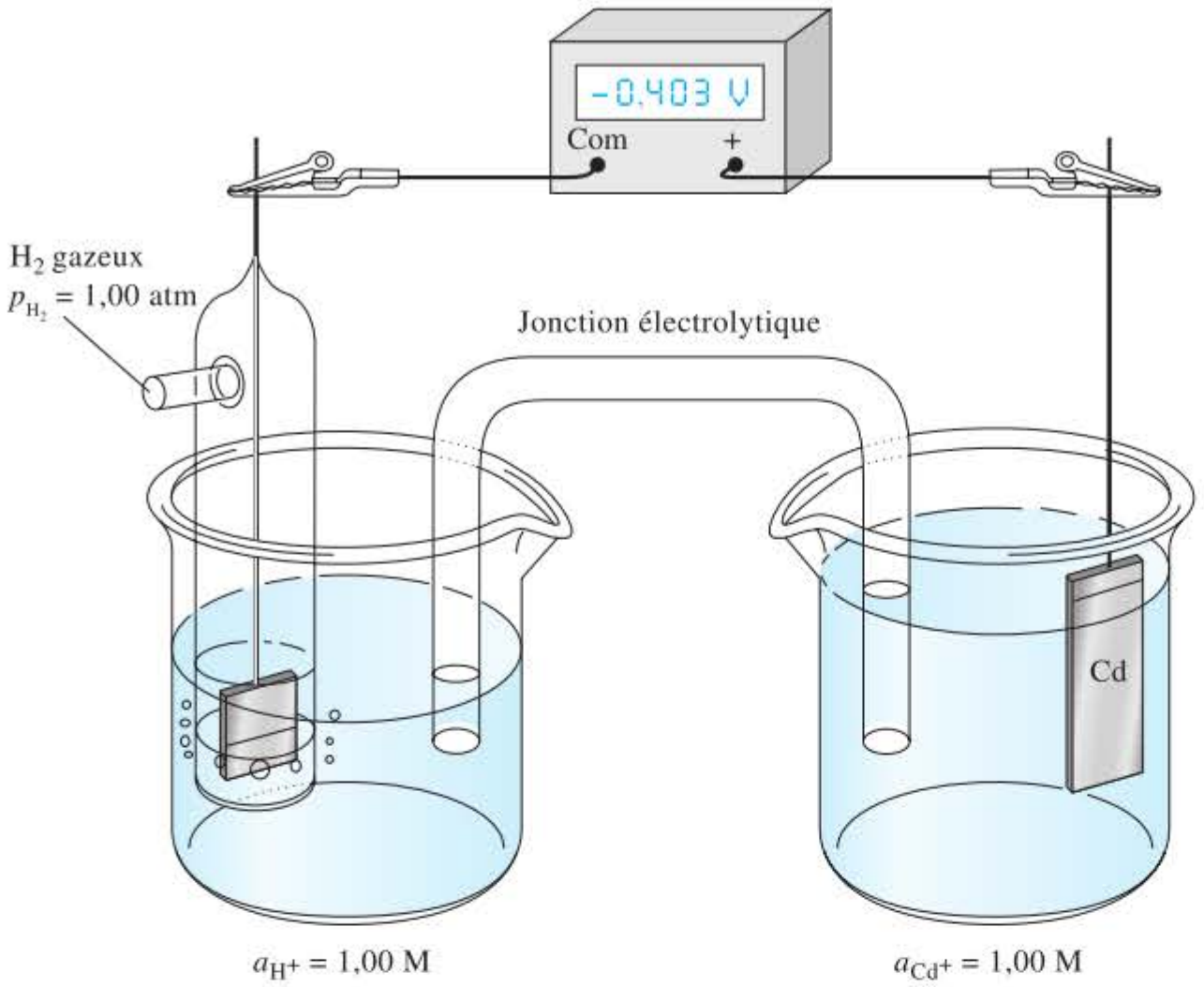


Figure 18-8 Mesure du potentiel standard d'oxydoréduction de la demi-réaction $Cd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cd(s)$.

couple Cd^{2+}/Cd est donc négatif et vaut $E^0_{Cd^{2+}/Cd} = -0{,}403$ V. Comme ce potentiel est négatif, la réaction spontanée dans cette cellule est

$$Cd(s) + 2H^+ \rightarrow H_2(g) + Cd^{2+}$$

Pour inverser le sens de cette réaction, il faudrait appliquer à la cellule une tension plus négative que – 0,403 V, c'est-à-dire passer en régime d'électrolyse.

Une électrode de zinc immergée dans une solution d'activité unitaire en ion zinc a un potentiel de – 0,763 V par rapport à l'électrode standard à hydrogène. Son potentiel rédox standard E^0 vaut donc – 0,763 V.

Les potentiels rédox standard des quatre demi-cellules que l'on vient de décrire peuvent être classés dans l'ordre suivant :

Demi-réaction	Potentiel standard d'oxydoréduction/V
$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag(s)$	+ 0,799
$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g)$	0,000
$Cd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cd(s)$	– 0,403
$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn(s)$	– 0,763

Les valeurs de ces potentiels d'électrode indiquent les forces relatives des quatre espèces ioniques comme accepteurs d'électrons, donc comme oxydants : ainsi, ces forces sont dans l'ordre décroissant $Ag^+ > H^+ > Cd^{2+} > Zn^{2+}$.

18C-4 Implications des conventions de signe de l'UICPA

La convention de signe que nous employons dans cet ouvrage n'a pas toujours fait l'unanimité. Le désaccord à propos des règles à respecter pour spécifier le signe des potentiels rédox a été à l'origine de nombreuses controverses et a entraîné une certaine confusion dans le développement de l'électrochimie. L'Union Internationale de Chimie

Pure et Appliquée (UICPA)* a abordé ce problème lors de son congrès de Stockholm en 1953. La convention de signe qui y a été adoptée, connue sous le nom de **convention de Stockholm** ou **convention de l'UICPA**, est actuellement universellement acceptée.

Le **potentiel rédox** caractérise une demi-réaction à l'équilibre que l'on écrit par convention dans le sens de la réduction.

Pour l'essentiel, on y stipule que le signe et la valeur du potentiel d'électrode propre à une demi-cellule quelconque sont ceux qu'affiche un voltmètre dont la borne négative est connectée à une électrode standard à hydrogène constituant l'autre demi-cellule. Si le potentiel d'électrode ainsi mesuré est positif, la cellule se comporte spontanément comme une pile ayant l'ESH pour anode, tandis que le système rédox considéré subit un processus de réduction. La situation s'inverse si le potentiel d'électrode est négatif : l'ESH fonctionne alors spontanément comme une cathode, alors que l'électrode étudiée est le siège d'une réaction d'oxydation (anode).

La convention de signe de l'UICPA implique que le signe de la demi-cellule étudiée est celui qu'on lit lorsqu'elle est couplée à une électrode standard à hydrogène raccordée à la borne négative d'un voltmètre.

Ainsi donc, *le signe d'un potentiel rédox indique dans quel sens la demi-réaction qui s'y rapporte procède spontanément lorsqu'elle est couplée à une ESH.* Lorsqu'un signe positif est associé au potentiel rédox d'une demi-cellule (voir figure 18-7), elle se comportera spontanément comme cathode lorsque la pile se déchargera. Lorsqu'un signe négatif est associé au potentiel rédox d'une demi-cellule (voir figure 18-8), elle se comportera spontanément comme anode lorsque la pile se déchargera.

18C-5 Effet de la concentration sur les potentiels rédox : l'équation de Nernst

Le potentiel d'oxydoréduction est une mesure de l'écart entre les concentrations effectives dans la demi-cellule et les valeurs qu'elles devraient posséder pour être en équilibre avec l'ESH. C'est ainsi que la demi-réaction de réduction

$$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag(s)$$

aura une plus grande tendance à se déplacer vers la droite si l'on concentre la solution en ions Ag^+. Il s'ensuit que le potentiel rédox de cette réaction devient d'autant plus positif que la concentration en Ag^+ s'élève. Voyons maintenant la relation quantitative entre concentration et potentiel d'oxydoréduction.

On considère la demi-réaction réversible

$$aA + bB + \ldots + ne^- \rightleftharpoons cC + dD + \ldots \qquad (18\text{-}10)$$

où les majuscules représentent les formules des espèces réactives (atomes, molécules ou ions), n indique le nombre d'électrons e^- et les minuscules en italique sont les coefficients stœchiométriques respectifs de chaque espèce. Le potentiel rédox E de cette réaction est donné par l'équation

Dans les équations 18-11 et 18-12,

– si A est un soluté, [A] est sa concentration molaire,
– si B est un gaz, [B] est remplacé par p_B, sa pression partielle en atmosphères.

Si l'une des espèces est un solide pur, un liquide pur ou le solvant, on les ignore dans les équations parce que leurs activités sont unitaires.

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[C]^c[D]^d\ldots}{[A]^a[B]^b\ldots} \qquad (18\text{-}11)$$

où

E^0 = *potentiel standard d'électrode,* ou *potentiel rédox standard*, caractéristique de chaque demi-réaction
R = constante des gaz parfaits = 8,314 J K^{-1} mol^{-1}
T = température absolue en K (kelvins)
n = nombre de moles d'électrons qui apparaissent dans la demi-réaction d'électrode
F = constante de Faraday = 96 485 C (coulombs) par mole d'électrons
ln = logarithme népérien = 2,303 $\log_{10}$

*N.d.tr. : en anglais :. *International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)*

© Bettmann/CORBIS

Walther Nernst (1864-1941) était un physico-chimiste allemand qui a considérablement contribué à la compréhension de l'électrochimie. Il reçut le prix Nobel de Chimie en 1920 pour ses importantes contributions au domaine de la thermodynamique chimique. On voit ici Nernst (à droite) dans son laboratoire en 1921.

En remplaçant les constantes par leurs valeurs numériques et en passant aux logarithmes décimaux, on obtient pour la température de 25°C

$$E = E^0 - \frac{0{,}0592}{n} \log \frac{[C]^c[D]^d\ldots}{[A]^a[B]^b\ldots} \qquad (18\text{-}12)$$

En toute rigueur, les lettres entre crochets symbolisent les activités, mais dans la plupart des cas, on remplace les activités par les concentrations molaires. Dès lors, si A est un soluté, [A] est sa concentration en moles par litre. Si A est un gaz, [A] est remplacé dans l'équation 18-12 par p_A, sa pression partielle en atmosphères. Si A est un liquide pur, un solide pur ou le solvant, son activité vaut 1 et on n'inclut aucun terme en A dans l'équation. Les raisons de ces approximations sont données dans le paragraphe 9B-2 qui donne les expressions des constantes d'équilibre. L'équation 18-12 est appelée *équation de Nernst*, en l'honneur du chimiste allemand Walther Nernst qui l'a formulée et démontrée.

EXEMPLE 18-2

Voici des exemples de réactions de demi-cellule et les expressions de Nernst correspondantes.

(1) $Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn(s)$ $\qquad E = E^0 - \dfrac{0{,}0592}{2} \log \dfrac{1}{[Zn^{2+}]}$

Le terme logarithmique ne contient aucun terme représentatif du zinc métallique parce que celui-ci constitue une phase solide pure. Le potentiel rédox ne varie donc qu'avec le logarithme de l'inverse de la concentration en ions zinc.

(2) $Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$ $\qquad E = E^0 - \dfrac{0{,}0592}{1} \log \dfrac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$

Le potentiel de ce couple peut être mesuré à l'aide d'une électrode métallique inerte, c'est-à-dire inattaquable, plongeant dans une solution qui contient les deux espèces Fe^{2+} et Fe^{3+}. Le potentiel dépend du logarithme du rapport des concentrations molaires de ces deux ions.

(3) $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g)$ $$E = E^0 - \frac{0{,}0592}{2} \log \frac{p_{H_2}}{[H^+]^2}$$

Dans cet exemple, p_{H_2} est la pression partielle de l'hydrogène (en atmosphères) à la surface de l'électrode. Cette pression, habituellement régie par les conditions barométriques, correspond à une concentration en H_2 dissous d'environ 10^{-3} M.

(4) $MnO_4^- + 5e^- + 8H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$

$$E = E^0 - \frac{0{,}0592}{5} \log \frac{[Mn^{2+}]}{[MnO_4^-][H^+]^8}$$

Dans ce cas, le potentiel ne dépend pas seulement des concentrations des deux espèces contenant du manganèse, mais également du pH.

(5) $AgCl(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + Cl^-$ $$E = E^0 - \frac{0{,}0592}{1} \log [Cl^-]$$

L'expression de Nernst dans la partie 5 de l'exemple 18-2 ne s'applique que s'il y a assez d'AgCl solide pour que la solution reste constamment saturée en ce composé.

Cette demi-réaction décrit le comportement d'une électrode d'argent immergée dans une solution de chlorure qui est *saturée* en AgCl, condition qui requiert la présence d'un excès de solide. Cette demi-réaction résulte du couplage des deux réactions suivantes :

$$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$$
$$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag(s)$$

Notez également que le potentiel rédox est indépendant de la quantité d'AgCl présente, pour autant qu'il y en ait assez pour assurer la saturation de la solution.

18C-6 Le potentiel standard d'électrode (ou d'oxydoréduction) E^0

Le **potentiel standard d'oxydoréduction** ou **potentiel rédox standard** d'une demi-réaction, E^0, se définit comme le potentiel d'oxydoréduction atteint lorsque tous les réactifs et les produits qui apparaissent dans une demi-réaction ont une activité unitaire.

Les équations 18-11 et 18-12 montrent que la constante E^0 est le potentiel d'oxydoréduction observé lorsque le quotient des concentrations (en fait, le quotient des activités) vaut 1. Cette constante est par définition le potentiel standard d'oxydoréduction ou potentiel rédox standard de la demi-réaction considérée. Notez que le quotient est toujours égal à 1 quand les activités des réactifs et des produits d'une demi-réaction sont égales à l'unité.

Le potentiel rédox standard est une grandeur physique importante qui fournit une information quantitative sur la force motrice d'une réaction de demi-cellule.[2] Les principales caractéristiques de cette constante sont les suivantes :

1. Le potentiel rédox standard est une grandeur relative, définie comme la tension à courant nul d'une cellule électrochimique qui couple la demi-réaction considérée à une électrode de référence, l'électrode standard à hydrogène, dont le potentiel est arbitrairement fixé à 0,000 V.
2. Le potentiel rédox standard d'une demi-réaction est un potentiel d'équilibre d'oxydoréduction. Il en caractérise le niveau par rapport à celui de l'électrode standard à hydrogène.
3. Le potentiel rédox standard mesure la tendance de la demi-réaction à passer de l'état où réactifs et produits ont une activité unitaire à un état où ils atteignent une activité en équilibre avec l'électrode standard à hydrogène.

[2] Pour plus d'informations sur les potentiels standard d'oxydoréduction, voir R. G. Bates, dans *Treatise on Analytical Chemistry*, 2e éd., I. M. Kolthoff et P. J. Elving, éds., Partie I, Vol. 1, Chapitre 13. New York : Wiley, 1978.

4. Le potentiel rédox standard est indépendant du nombre de moles de réactifs et de produits dans la demi-réaction équilibrée. Ainsi, le potentiel rédox standard de la demi-réaction

$$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+} \qquad E^0 = +0{,}771\ V$$

est le même que celui de la réaction

$$5Fe^{3+} + 5e^- \rightleftharpoons 5Fe^{2+} \qquad E^0 = +0{,}771\ V$$

Notez que l'équation de Nernst est identique pour chacune des deux demi-réactions. En effet, dans le premier cas, elle s'écrit

$$E = 0{,}771 - \frac{0{,}0592}{1} \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$$

et dans le second

$$E = 0{,}771 - \frac{0{,}0592}{5} \log \frac{[Fe^{2+}]^5}{[Fe^{3+}]^5} = 0{,}771 - \frac{0{,}0592}{5} \log \left(\frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}\right)^5$$

$$= 0{,}771 - \frac{5 \times 0{,}0592}{5} \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$$

Notez que les deux termes logarithmiques ont des valeurs identiques. En effet,

$$\frac{0{,}0592}{1} \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$$

$$= \frac{0{,}0592}{5} \log \frac{[Fe^{2+}]^5}{[Fe^{3+}]^5}$$

$$= \frac{0{,}0592}{5} \log \frac{[Fe^{2+}]^5}{[Fe^{3+}]^5}$$

5. Un potentiel rédox standard positif indique que la demi-réaction correspondante se couple spontanément avec la demi-réaction de l'électrode standard à hydrogène, ce qui signifie que l'oxydant de la demi-réaction est un meilleur oxydant que H^+. Un signe négatif témoigne de la situation inverse.
6. Le potentiel rédox standard d'une demi-réaction dépend de la température.

On dispose de très nombreuses valeurs de potentiel rédox standard. Certaines ont été déterminées par des mesures électrochimiques. D'autres ont été calculées à partir d'études d'équilibre de systèmes rédox et de données thermochimiques associées à ces réactions. Le **tableau 18-1** contient les valeurs des potentiels rédox standard de plusieurs demi-réactions qui seront étudiées dans la suite de ce chapitre. Une liste plus exhaustive se trouve dans l'appendice 5.[3]

Le tableau 18-1 et l'appendice 5 illustrent les deux types usuels de présentation des valeurs de potentiels rédox standard. Dans le tableau 18-1, les potentiels sont classés par valeurs algébriques décroissantes. Par conséquent, les espèces situées en haut du côté gauche des premières demi-réactions sont les accepteurs d'électrons les plus efficaces, comme l'indiquent les valeurs positives élevées de E^0. Ce sont donc les **oxydants les plus forts**. Lorsqu'on parcourt la colonne gauche du tableau vers le bas, chaque réactif est un accepteur d'électrons moins efficace que celui qui le précède. Les demi-réactions du bas du tableau n'ont qu'une très faible tendance à se produire dans le sens indiqué. En fait, elles ont plutôt tendance à se produire dans le sens opposé. Les **réducteurs les plus forts sont** donc les espèces qui se trouvent du côté droit des dernières demi-réactions du tableau.

[3] On trouve des références détaillées de potentiels standard d'oxydoréduction dans *Standard Potentials in Aqueous Solutions,* A. J. Bard, R. Parsons et J. Jordan, eds, New York : Dekker, 1985 ; G. Milazzo, S. Caroli et V. K. Sharma, *Tables of Standard Electrode Potentials,* New York : Wiley-Interscience, 1978 ; M. S. Antelman et F. J. Harris, *Chemical Electrode Potentials.* New York : Plenum Press, 1982. Certaines compilations sont classées par ordre alphabétique des éléments, les autres sont classées selon les valeurs numériques de E^0.

Compte tenu des valeurs E^0 du tableau 18-1 relatives aux couples Fe^{3+}/Fe^{2+} et I_3^-/I^-, quelles sont les espèces qui prédomineront dans une solution préparée en mélangeant des ions Fe^{3+} et I^- ? Voir la planche en couleur 12.

TABLEAU 18-1

Potentiels standard d'oxydoréduction*

Réaction	E^0 à 25°C/V
$Cl_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-$	+ 1,359
$O_2(g) + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	+ 1,229
$Br_2(aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-$	+ 1,087
$Br_2(l) + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-$	+ 1,065
$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag(s)$	+ 0,799
$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$	+ 0,771
$I_3^- + 2e^- \rightleftharpoons 3I^-$	+ 0,536
$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s)$	+ 0,337
$UO_2^{2+} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons U^{4+} + 2H_2O$	+ 0,334
$Hg_2Cl_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg(l) + 2Cl^-$	+ 0,268
$AgCl(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + Cl^-$	+ 0,222
$Ag(S_2O_3)_2^{3-} + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + 2S_2O_3^{2-}$	+ 0,017
$2\ H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g)$	**0,000**
$AgI(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + I^-$	– 0,151
$PbSO_4(s) + 2e^- \rightleftharpoons Pb(s) + SO_4^{2-}$	– 0,350
$Cd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cd(s)$	– 0,403
$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn(s)$	– 0,763

* Voir appendice 5 pour une liste plus complète.

ENCADRÉ 18-4

Les anciennes conventions de signe

Certains ouvrages de référence, surtout ceux qui ont été publiés avant 1953, contiennent des tableaux de potentiels rédox en désaccord avec les recommandations de l'UICPA. Par exemple, dans les tables de potentiels standard établies par Latimer[4], on trouve

$$Zn(s) \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2e^- \qquad E = +0{,}76\ V$$

$$Cu(s) \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2e^- \qquad E = -0{,}34\ V$$

Pour convertir ces valeurs en potentiels d'oxydoréduction conformes à la convention de l'UICPA, on doit seulement inverser les signes des potentiels.

Il arrive que la convention de signe utilisée dans certaines tables de potentiels ne soit pas explicite. Toutefois, le doute peut être facilement levé en notant le sens et le signe du potentiel d'une demi-réaction bien connue. Si le signe respecte la convention de l'UICPA, la table peut être utilisée telle quelle, sinon les signes de ses données doivent tous être inversés. Par exemple, la réaction

$$O_2(g) + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O \qquad E = +1{,}229\ V$$

se produit spontanément si elle est couplée à l'électrode standard à hydrogène : son potentiel rédox est donc positif. Si le potentiel de cette demi-réaction était affecté d'un signe négatif dans une table donnée, il faudrait inverser tous les signes des potentiels qu'elle contient.

[4] W. M. Latimer, *The Oxidation States of the Elements and Their Potentials in Aqueous Solutions*, 2e éd., Englewood Cliffs, NJ : Prentice-Hall, 1952.

Une liste des valeurs des potentiels rédox standard, comme celle du tableau 18-1, fournit des informations qualitatives sur le sens et la force des réactions procédant par transfert d'électrons. Par exemple, le potentiel rédox standard du couple Ag^+/Ag (+ 0,799 V) est plus positif que celui du couple Cu^{2+}/Cu (+ 0,337 V). On en déduit qu'une plaque de cuivre plongée dans une solution d'Ag^+ entraînera la réduction de cet ion et l'oxydation du cuivre. Par contre, on ne doit s'attendre à aucune réaction si l'on plonge une plaque d'argent dans une solution de Cu^{2+}.

À la différence du tableau 18-1, les potentiels rédox standard de l'appendice 5 sont présentés par ordre alphabétique des éléments afin de faciliter la recherche des valeurs correspondant à une demi-réaction donnée.

Systèmes qui comprennent des précipités ou des ions complexes

Dans le tableau 18-1, on trouve plusieurs demi-réactions impliquant l'ion Ag^+, notamment

1. $Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag(s)$ $\qquad E^0_{Ag^+/Ag} = +0{,}799\ V$

2. $AgCl(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + Cl^-$ $\qquad E^0_{AgCl/Ag} = +0{,}222\ V$

3. $Ag(S_2O_3)_2^{3-} + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + 2S_2O_3^{2-}$ $\qquad E^0_{Ag(S_2O_3)_2^{3-}/Ag} = +0{,}017\ V$

La valeur de leur potentiel standard est liée à l'influence d'un environnement chimique différent. Voyons comment ces trois potentiels standard peuvent être corrélés.

1. L'équation de Nernst de la première demi-réaction s'écrit simplement

$$E = E^0_{Ag^+/Ag} - \frac{0{,}0592}{1} \log \frac{1}{[Ag^+]}$$

2. Si l'on remplace $[Ag^+]$ par $K_s/[Cl^-]$, on obtient

$$E = E^0_{Ag^+/Ag} - \frac{0{,}0592}{1} \log \frac{[Cl^-]}{K_s} = E^0_{Ag^+/Ag} + 0{,}0592 \log K_s - 0{,}0592 \log [Cl^-]$$

Par définition, le potentiel rédox standard de la deuxième demi-réaction $E^0_{Ag^+/Ag}$ est le potentiel pour lequel $[Cl^-] = 1{,}00$ M. Autrement dit, si $[Cl^-] = 1{,}00$ M, $E = E^0_{AgCl/Ag}$. En remplaçant par les valeurs numériques, on obtient

$$E^0_{AgCl/Ag} = E^0_{Ag^+/Ag} + 0{,}0592 \log 1{,}82 \cdot 10^{-10} - 0{,}0592 \log (1{,}00)$$

$$= 0{,}799 + (-0{,}577) - 0{,}000 = +0{,}222\ V$$

La **figure 18-9** illustre la définition du potentiel rédox standard de l'électrode AgCl/Ag.

3. En procédant de manière analogue, on peut obtenir une expression du potentiel rédox standard pour la réduction du complexe thiosulfate de l'argent décrit par le troisième équilibre ci-dessus. Dans ce cas, le potentiel standard est donné par

$$E^0_{Ag(S_2O_3)_2^{3-}/Ag} = E^0_{Ag^+/Ag} - 0{,}0592 \log \beta_2 \qquad (18\text{-}13)$$

DÉFI : Établissez l'équation 18-13.

où β_2 est la constante de formation du complexe, soit

$$\beta_2 = \frac{[Ag(S_2O_3)_2^{3-}]}{[Ag^+][S_2O_3^{2-}]^2}$$

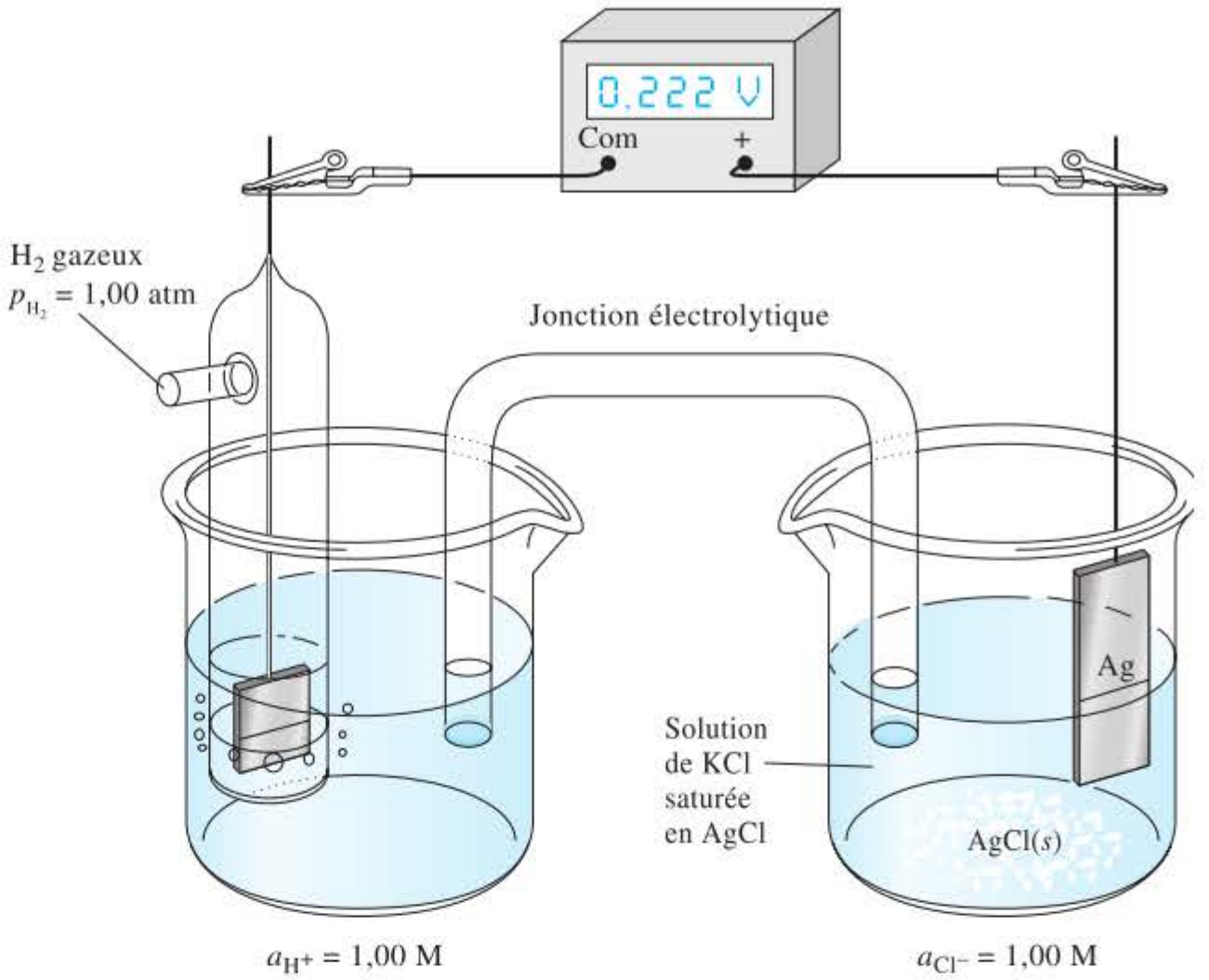


Figure 18-9 Mesure du potentiel standard d'oxydoréduction de l'électrode AgCl/Ag.

EXEMPLE 18-3

Calculez le potentiel rédox d'une électrode d'argent immergée dans une solution 0,0500 M en NaCl en vous basant sur (a) $E^0_{Ag^+/Ag} = +0{,}799$ V et (b) $E^0_{AgCl/Ag} = +0{,}222$ V.

Solution

(a) $Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag(s)$ $\qquad E^0_{Ag^+/Ag} = +0{,}799$ V

La concentration en Ag^+ est donnée par

$$[Ag^+] = \frac{K_s}{[Cl^-]} = \frac{1{,}82 \cdot 10^{-10}}{0{,}0500} = 3{,}64 \cdot 10^{-9}\ \text{M}$$

En remplaçant cette valeur dans l'équation de Nernst, on obtient

$$E = 0{,}799 - 0{,}0592 \log \frac{1}{3{,}64 \cdot 10^{-9}} = 0{,}299\ \text{V}$$

(b) Si l'on part de $E^0_{AgCl/Ag}$,

$$E = +0{,}222 - 0{,}0592 \log [Cl^-] = +0{,}222 - 0{,}0592 \log 0{,}0500$$
$$= +0{,}299\ \text{V}$$

ENCADRÉ 18-5

Pourquoi y a-t-il deux potentiels pour Br_2 dans le tableau 18-1 ?

Dans le tableau 18-1, on trouve pour Br_2 :

$Br_2(aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-$ $\qquad E^0 = +1{,}087$ V

$Br_2(l) + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-$ $\qquad E^0 = +1{,}065$ V

Le second potentiel standard ne s'applique qu'à une solution saturée en Br_2, mais pas aux solutions non saturées. Il faut utiliser la valeur de 1,065 V pour calculer le potentiel rédox d'une solution de KBr 0,0100 M saturée en Br_2, c'est-à-dire en présence de dibrome liquide en excès. Dans ce cas,

$$E = 1{,}065 - \frac{0{,}0592}{2} \log [Br^-]^2 = 1{,}065 - \frac{0{,}0592}{2} \log (0{,}0100)^2$$

$$= 1{,}065 - \frac{0{,}0592}{2} \times (-4{,}00) = 1{,}183 \text{ V}$$

Dans ce calcul, aucun terme en Br_2 n'apparaît dans le terme logarithmique parce qu'il s'agit d'un liquide pur et présent en excès (activité unitaire).

Le potentiel rédox standard correspondant à $Br_2(aq)$ est une valeur extrapolée (et donc hypothétique) car la solubilité de Br_2 dans l'eau à 25°C n'est que d'environ 0,18 M. Par conséquent, la valeur + 1,087 V est représentative d'une composition qui, selon la définition même de E^0, ne peut être réalisée expérimentalement. Néanmoins, ce potentiel hypothétique permet de calculer le potentiel rédox de toute solution non saturée en Br_2. Ainsi, pour calculer le potentiel rédox d'une solution 0,0100 M en KBr et 0,00100 M en Br_2, on écrira

$$E = 1{,}087 - \frac{0{,}0592}{2} \log \frac{[Br^-]^2}{[Br_2(aq)]} = 1{,}087 - \frac{0{,}0592}{2} \log \frac{(0{,}0100)^2}{0{,}00100}$$

$$= 1{,}087 - \frac{0{,}0592}{2} \log 0{,}100 = 1{,}117 \text{ V}$$

18C-7 Limites d'utilisation des potentiels standard d'oxydoréduction

Dans les chapitres suivants, on utilise des potentiels standard d'oxydoréduction pour calculer des potentiels de cellule et des constantes d'équilibre de réactions d'oxydoréduction, ainsi que pour construire point par point des courbes de titrage rédox. Il faut rester conscient que ces calculs peuvent parfois conduire à des résultats qui diffèrent significativement de ceux que l'on pourrait obtenir au laboratoire. Les deux principales causes de ces divergences sont (1) l'utilisation de concentrations au lieu d'activités dans l'équation de Nernst et (2) le fait que l'on néglige l'existence d'autres équilibres tels que dissociation, association, formation de complexes et solvolyse. La mesure des potentiels d'électrode permet toutefois d'étudier ces équilibres et de déterminer leurs constantes d'équilibre.

Utilisation des concentrations au lieu des activités

La plupart des réactions rédox utilisées en chimie analytique s'effectuent dans des solutions dont la force ionique est tellement élevée que les coefficients d'activité ne peuvent pas être calculés à partir de l'équation de Debye-Hückel (équation 10-5, paragraphe 10B-2). Or des erreurs notables peuvent résulter de l'utilisation de concentrations au lieu d'activités dans l'équation de Nernst. Par exemple, le potentiel standard de la demi-réaction

$$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+} \qquad E^0 = +0{,}771 \text{ V}$$

vaut + 0,771 V. Si une électrode de platine plonge dans une solution qui est 10^{-4} M à la fois en Fe^{2+}, en Fe^{3+} et en acide perchlorique, et que l'on mesure son potentiel par rapport à une électrode standard à hydrogène, on obtient + 0,77 V, en bon accord avec la théorie. Toutefois, si l'on ajoute à ce mélange de l'acide perchlorique jusqu'à ce

que sa concentration soit 0,1 M, le potentiel décroît jusqu'à environ + 0,75 V. Cette différence est due au fait que le coefficient d'activité de Fe^{3+} est nettement inférieur à celui de Fe^{2+} (0,18 au lieu de 0,4) en milieu acide perchlorique 0,1 M (voir tableau 10-2, page 242). Il en résulte que, dans l'équation de Nernst, le rapport des activités des deux espèces électroactives $[Fe^{2+}]/[Fe^{3+}]$ est supérieur à l'unité, ce qui entraîne une diminution du potentiel rédox. En milieu $HClO_4$ 1 M, le potentiel rédox est encore moins élevé ($\approx$ + 0,73 V).

Couplage à d'autres équilibres

Le recours aux valeurs des potentiels rédox standard peut se compliquer s'il existe des équilibres d'association, de dissociation, de complexation et de solvolyse impliquant toute espèce qui figure dans l'équation de Nernst. On ne peut tenir compte de ces phénomènes que si leur existence est reconnue et que l'on dispose des constantes d'équilibre appropriées. Il est relativement fréquent qu'aucune de ces deux conditions ne soit remplie, ce qui amène des écarts significatifs. Par exemple, en présence d'acide chlorhydrique 1 M dans le mélange Fe^{2+}/Fe^{3+} que l'on vient de voir, on mesure un potentiel de + 0,70 V ; dans l'acide sulfurique 1 M, ce potentiel vaut + 0,68 V, et dans l'acide phosphorique 2 M, il tombe à + 0,46 V. Dans chacun de ces cas, le rapport des activités de Fe^{2+} à Fe^{3+} a augmenté parce que les complexes du Fe^{3+} avec les ions chlorure, sulfate et phosphate sont plus stables que ceux du Fe^{2+}. Dès lors, dans l'équation de Nernst, le rapport des concentrations des deux espèces électroactives, $[Fe^{2+}]/[Fe^{3+}]$, est supérieur à l'unité et le potentiel mesuré est inférieur au potentiel standard. Si l'on disposait des constantes de formation de ces complexes, il serait possible de faire des corrections adéquates. Malheureusement, ces données sont plutôt rares et souvent peu fiables.

Potentiels conditionnels (ou formels)

Un **potentiel conditionnel** est le potentiel d'oxydoréduction que l'on mesure lorsque le rapport des **concentrations analytiques** des réactifs et des produits d'une demi-réaction vaut exactement 1,00 et que les concentrations molaires de tous les autres solutés sont **rigoureusement précisées.**

Les **potentiels conditionnels** (ou **formels**) sont des potentiels mesurés expérimentalement qui incorporent implicitement les effets de l'activité et des autres équilibres qui viennent d'être décrits. Le potentiel conditionnel $E^{0\prime}$ d'un système est le potentiel de la demi-cellule que l'on mesure par rapport à l'électrode standard à hydrogène lorsque le rapport des *concentrations analytiques* des réactifs et des produits qui apparaît dans l'équation de Nernst vaut exactement 1 et que *les concentrations des autres espèces présentes dans le système sont rigoureusement définies*. Par exemple, le potentiel conditionnel de la demi-réaction

$$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag(s) \qquad E^{0\prime} = +0{,}792 \text{ V dans } HClO_4 \text{ 1,00 M}$$

peut être obtenu en mesurant le potentiel de la cellule représentée sur la **figure 18-10**. Dans ce cas, le demi-élément de droite est constitué d'une électrode d'argent immergée dans une solution qui est 1,00 M en $AgNO_3$ et 1,00 M en $HClO_4$, et celui de gauche est une électrode standard à hydrogène. Le potentiel de cette cellule, soit + 0,792 V, est le potentiel conditionnel du couple Ag^+/Ag dans $HClO_4$ 1,00 M. Notez que le potentiel standard de ce même couple vaut + 0,799 V.

Les potentiels conditionnels de plusieurs demi-réactions sont donnés dans l'appendice 5. Il peut y avoir de grandes différences entre les potentiels formel et standard pour certaines demi-réactions. Ainsi, le potentiel conditionnel de la demi-réaction

$$Fe(CN)_6^{3-} + e^- \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{4-} \qquad E^0 = +0{,}36 \text{ V}$$

vaut + 0,72 V dans les acides perchlorique ou sulfurique 1 M, soit 0,36 V de plus que le potentiel rédox standard correspondant. Cette différence est due au fait qu'en milieu très acide, les ions hexacyanoferrate(II) $Fe(CN)_6^{4-}$ et hexacyanoferrate(III) $Fe(CN)_6^{3-}$ se combinent avec un ou plusieurs protons pour obtenir des formes acides de ces ions

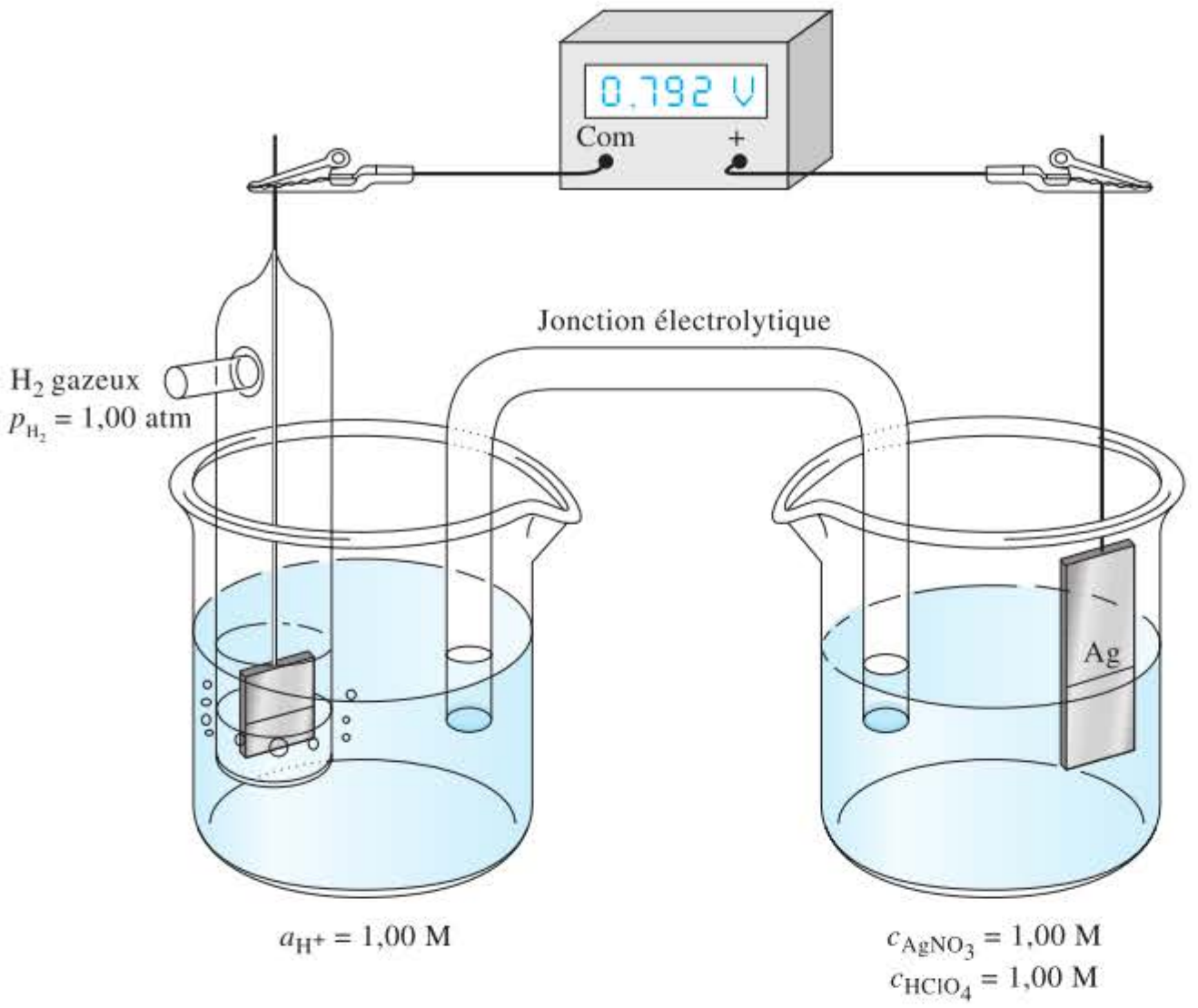


Figure 18-10 Mesure du potentiel conditionnel du couple Ag^+/Ag en milieu $HClO_4$ 1 M.

complexes. Comme $H_4Fe(CN)_6$ est un acide plus faible que $H_3Fe(CN)_6$, le rapport des concentrations des deux espèces électroactives, $[Fe(CN)_6^{4-}]/[Fe(CN)_6^{3-}]$, décroît fortement, ce qui entraîne l'augmentation de potentiel observée.

Le remplacement des potentiels rédox standard par des potentiels conditionnels dans l'équation de Nernst conduit à un meilleur accord entre les résultats calculés et les résultats expérimentaux, à la condition évidente que la composition globale soit proche de celle qui définit le potentiel conditionnel. Il n'est pas étonnant que le recours à un potentiel conditionnel donné pour décrire un système qui diffère nettement de type et de concentration en électrolyte conduise à des erreurs plus grandes que celles qui résultent de l'utilisation du potentiel rédox standard. Dans cet ouvrage, on utilise toujours la valeur la plus appropriée.

Résumé de la feuille de calcul Dans le premier exercice du chapitre 10 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*, 2e éd., on développe une feuille de calcul pour calculer les potentiels d'électrode en fonction du rapport des concentrations du réducteur à l'oxydant ([R]/[O]) pour le cas de deux espèces solubles. On fait des graphiques de E en fonction de log([R]/[O]) et on détermine les pentes et les ordonnées à l'origine. La feuille de calcul est modifiée pour des systèmes métal/ion métallique.

SUR LE WEB

On utilise des piles à combustible pour fournir de l'énergie électrique aux engins spatiaux depuis les années 1960. Récemment, la technologie des piles à combustible s'est affinée, et on disposera bientôt de batteries constituées de piles à combustible pour les générateurs d'énergie à petite échelle et les voitures électriques. Utilisez un moteur de recherche pour trouver le site *Fuel Cells 2000*. Localisez un article qui explique le fonctionnement d'une pile à combustible à hydrogène. Décrivez la membrane échangeuse de protons et expliquez son rôle dans les piles à hydrogène. Discutez des avantages des piles à combustible à hydrogène par rapport à des systèmes de stockage d'énergie comme les batteries au plomb, les piles lithium-hydrure, etc. Quels sont leurs inconvénients ? Pour quelles raisons cette technologie n'a-t-elle pas rapidement remplacé les technologies énergétiques actuelles ?

QUESTIONS ET PROBLÈMES

18-1. Décrivez ou définissez brièvement
*(a) oxydation
(b) réducteur
*(c) jonction électrolytique
(d) jonction liquide
*(e) équation de Nernst

18-2. Décrivez ou définissez brièvement
*(a) potentiel d'électrode ou potentiel d'oxydoréduction
(b) potentiel conditionnel (formel)
*(c) potentiel standard d'électrode ou potentiel standard d'oxydoréduction
(d) potentiel de jonction liquide

18-3. Faites la distinction entre
*(a) oxydation et oxydant
(b) une cellule d'électrolyse et une cellule galvanique (pile)
*(c) la cathode d'une cellule électrochimique et l'électrode de droite
(d) une cellule électrochimique réversible et une cellule électrochimique irréversible
*(e) le potentiel standard d'électrode et un potentiel conditionnel

***18-4.** On trouve les données suivantes dans une table de potentiels rédox standard :

$I_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-$ $\quad E^0 = +0{,}5355$ V
$I_2(aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-$ $\quad E^0 = +0{,}615$ V

Que signifie la différence entre ces deux potentiels standard ?

***18-5.** Pourquoi faut-il faire barboter de l'hydrogène dans l'électrolyte d'une électrode à hydrogène ?

18-6. Le potentiel rédox standard du couple Ni^{2+}/Ni vaut – 0,25 V. Une électrode de nickel immergée dans une solution 1,00 M en NaOH saturée en $Ni(OH)_2$ aura-t-elle un potentiel plus ou moins négatif que $E^0_{Ni^{2+}/Ni}$? Expliquez.

18-7. Écrivez les équations ioniques nettes équilibrées des réactions suivantes. Si nécessaire, ajoutez H^+ et/ou H_2O.
*(a) $Fe^{3+} + Sn^{2+} \rightarrow Fe^{2+} + Sn^{4+}$
(b) $Cr(s) + Ag^+ \rightarrow Cr^{3+} + Ag(s)$
*(c) $NO_3^- + Cu(s) \rightarrow NO_2(g) + Cu^{2+}$
(d) $MnO_4^- + H_2SO_3 \rightarrow Mn^{2+} + SO_4^{2-}$
*(e) $Ti^{3+} + Fe(CN)_6^{3-} \rightarrow TiO^{2+} + Fe(CN)_6^{4-}$
(f) $H_2O_2 + Ce^{4+} \rightarrow O_2(g) + Ce^{3+}$
*(g) $Ag(s) + I^- + Sn^{4+} \rightarrow AgI(s) + Sn^{2+}$
(h) $UO_2^{2+} + Zn(s) \rightarrow U^{4+} + Zn^{2+}$
*(i) $HNO_2 + MnO_4^- \rightarrow NO_3^- + Mn^{2+}$
(j) $H_2NNH_2 + IO_3^- + Cl^- \rightarrow N_2(g) + ICl_2^-$

***18-8.** Identifiez l'oxydant et le réducteur dans le membre de gauche de chaque équation du problème 18-7 ; écrivez les équations équilibrées de chaque demi-réaction.

18-9. Écrivez les équations ioniques nettes équilibrées des réactions suivantes. Si nécessaire, ajoutez H^+ et/ou H_2O.
*(a) $MnO_4^- + VO^{2+} \rightarrow Mn^{2+} + V(OH)_4^+$
(b) $I_2 + H_2S(g) \rightarrow I^- + S(s)$
*(c) $Cr_2O_7^{2-} + U^{4+} \rightarrow Cr^{3+} + UO_2^{2+}$
(d) $Cl^- + MnO_2(s) \rightarrow Cl_2(g) + Mn^{2+}$
*(e) $IO_3^- + I^- \rightarrow I_2(aq)$
(f) $IO_3^- + I^- + Cl^- \rightarrow ICl_2^-$
*(g) $HPO_3^{2-} + MnO_4^- + OH^- \rightarrow PO_4^{3-} + MnO_4^{2-}$
(h) $SCN^- + BrO_3^- \rightarrow Br^- + SO_4^{2-} + HCN$
*(i) $V^{2+} + V(OH)_4^+ \rightarrow VO^{2+}$
(j) $MnO_4^- + Mn^{2+} + OH^- \rightarrow MnO_2(s)$

18-10. Identifiez l'oxydant et le réducteur dans le membre de gauche de chaque équation du problème 18-9 ; écrivez les équations équilibrées pour chaque demi-réaction.

***18-11.** Considérez les réactions d'oxydoréduction suivantes :

$$AgBr(s) + V^{2+} \rightarrow Ag(s) + V^{3+} + Br^-$$
$$Tl^{3+} + 2Fe(CN)_6^{4-} \rightarrow Tl^+ + 2Fe(CN)_6^{3-}$$
$$2V^{3+} + Zn(s) \rightarrow 2V^{2+} + Zn^{2+}$$
$$Fe(CN)_6^{3-} + Ag(s) + Br^- \rightarrow Fe(CN)_6^{4-} + AgBr(s)$$
$$S_2O_8^{2-} + Tl^+ \rightarrow 2SO_4^{2-} + Tl^{3+}$$

(a) Écrivez chaque équation nette sous la forme de deux demi-réactions équilibrées.
(b) Exprimez chaque demi-réaction dans le sens de la réduction.
(c) Classez les demi-réactions de (b) dans l'ordre décroissant d'efficacité des accepteurs d'électrons.

18-12. Considérez les réactions d'oxydoréduction suivantes :

$$2H^+ + Sn(s) \rightarrow H_2(g) + Sn^{2+}$$
$$Ag^+ + Fe^{2+} \rightarrow Ag(s) + Fe^{3+}$$
$$Sn^{4+} + H_2(g) \rightarrow Sn^{2+} + 2H^+$$
$$2Fe^{3+} + Sn^{2+} \rightarrow 2Fe^{2+} + Sn^{4+}$$
$$Sn^{2+} + Co(s) \rightarrow Sn(s) + Co^{2+}$$

(a) Écrivez chaque équation nette sous la forme de deux demi-réactions équilibrées.
(b) Exprimez chaque demi-réaction dans le sens de la réduction.
(c) Classez les demi-réactions de (b) dans l'ordre décroissant d'efficacité des accepteurs d'électrons.

***18-13.** Calculez le potentiel d'une électrode de cuivre immergée dans une solution
(a) 0,0380 M en $Cu(NO_3)_2$
(b) 0,0650 M en NaCl et saturée en CuCl

(c) 0,0350 M en NaOH et saturée en $Cu(OH)_2$
(d) 0,0375 M en $Cu(NH_3)_4^{2+}$ et 0,108 M en NH_3 (β_4 pour $Cu(NH_3)_4^{2+} = 5{,}62 \cdot 10^{11}$)
(e) dans laquelle la concentration analytique en $Cu(NO_3)_2$ est $3{,}90 \cdot 10^{-3}$ M, celle de H_2Y^{2-} est $3{,}90 \cdot 10^{-2}$ M (Y = EDTA) et le pH est fixé à 4,00.

18-14. Calculez le potentiel d'une électrode de zinc immergée dans une solution
(a) 0,0500 M en $Zn(NO_3)_2$
(b) 0,0200 M en NaOH et saturée en $Zn(OH)_2$
(c) 0,0150 M en $Zn(NH_3)_4^{2+}$ et 0,350 M en NH_3 (β_4 pour $Zn(NH_3)_4^{2+} = 7{,}76 \cdot 10^8$)
(d) dans laquelle la concentration analytique en $Zn(NO_3)_2$ est $4{,}00 \cdot 10^{-3}$ M, celle de H_2Y^{2-} est 0,0550 M (Y = EDTA) et le pH est fixé à 9,00.

18-15. Utilisez les activités pour calculer le potentiel rédox d'une électrode à hydrogène dans laquelle l'électrolyte est HCl 0,0100 M et l'activité de H_2 est de 1,00 atm.

***18-16.** Calculez le potentiel d'une électrode de platine immergée dans une solution
(a) 0,0160 M en K_2PtCl_4 et 0,2450 M en KCl.
(b) 0,0650 M en $Sn(SO_4)_2$ et $3{,}50 \cdot 10^{-3}$ M en $SnSO_4$.
(c) tamponnée à pH 6,50 et saturée en $H_2(g)$ à 1,00 atm.
(d) 0,0255 M en $VOSO_4$, 0,0686 M en $V_2(SO_4)_3$ et 0,100 M en $HClO_4$.
(e) préparée en mélangeant 25,00 mL de $SnCl_2$ 0,0918 M avec le même volume de $FeCl_3$ 0,1568 M.
(f) préparée en mélangeant 25,00 mL de $V(OH)_4^+$ 0,0832 M avec 50 mL de $V_2(SO_4)_3$ 0,01087 M, et à pH 1,00.

18-17. Calculez le potentiel d'une électrode de platine immergée dans une solution
(a) 0,0613 M en $K_4Fe(CN)_6$ et 0,00669 M en $K_3Fe(CN)_6$.
(b) 0,0400 M en $FeSO_4$ et 0,00915 M en $Fe_2(SO_4)_3$.
(c) tamponnée à pH 5,55 et saturée en $H_2(g)$ à 1,00 atm.
(d) 0,1015 M en $V(OH)_4^+$, 0,0799 M en VO^{2+} et 0,0800 M en $HClO_4$.
(e) préparée en mélangeant 50,00 mL de $Ce(SO_4)_2$ 0,0607 M avec le même volume de $FeCl_2$ 0,100 M. Admettez que les solutions sont 1 M en H_2SO_4 et utilisez les potentiels conditionnels.
(f) préparée en mélangeant 25,00 mL de $V_2(SO_4)_3$ 0,0832 M avec 50 mL de $V(OH)_4^+$ 0,00628 M, et est à pH 1,00.

***18-18.** Indiquez si les demi-cellules suivantes se comportent en anode ou en cathode par rapport à une électrode standard à hydrogène dans une cellule galvanique. Calculez la tension des cellules.
(a) $Ni \mid Ni^{2+}$ (0,0833 M)
(b) Ag | AgI (saturé), KI (0,0898 M)
(c) Pt, O_2 (780 torr) | HCl ($2{,}50 \cdot 10^{-4}$ M)
(d) $Pt \mid Sn^{2+}$ (0,0893 M), Sn^{4+} (0,215 M)
(e) $Ag \mid Ag(S_2O_3)_2^{3-}$ (0,00891 M), $Na_2S_2O_3$ (0,1035 M)

18-19. Indiquez si les demi-cellules suivantes se comportent en anode ou en cathode par rapport à une électrode standard à hydrogène dans une cellule galvanique. Calculez la tension des cellules.
(a) $Cu \mid Cu^{2+}$ (0,0805 M)
(b) Cu | CuI (saturé), KI (0,0993 M)
(c) Pt, H_2 (0,914 atm) | HCl ($1{,}00 \cdot 10^{-4}$ M)
(d) $Pt \mid Fe^{3+}$ (0,0886 M), Fe^{2+} (0,1420 M)
(e) $Ag \mid Ag(CN)_2^-$ (0,0778 M), KCN (0,0651 M)

***18-20.** Le produit de solubilité de Ag_2SO_3 vaut $1{,}5 \cdot 10^{-14}$. Calculez E^0 pour la réaction

$$Ag_2SO_3(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2Ag(s) + SO_3^{2-}$$

18-21. Le produit de solubilité de $Ni_2P_2O_7$ vaut $1{,}7 \cdot 10^{-13}$. Calculez E^0 pour la réaction

$$Ni_2P_2O_7(s) + 4e^- \rightleftharpoons 2Ni(s) + P_2O_7^{4-}$$

***18-22.** Le produit de solubilité de Tl_2S vaut $6 \cdot 10^{-22}$. Calculez E^0 pour la réaction

$$Tl_2S(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2Tl(s) + S^{2-}$$

18-23. Le produit de solubilité de $Pb_3(AsO_4)_2$ vaut $4{,}1 \cdot 10^{-36}$. Calculez E^0 pour la réaction

$$Pb_3(AsO_4)_2(s) + 6e^- \rightleftharpoons 3Pb(s) + 2AsO_4^{3-}$$

***18-24.** Calculez E^0 pour la réaction

$$ZnY^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons Zn(s) + Y^{4-}$$

où Y^{4-} est l'anion complètement déprotoné de l'EDTA. La constante de formation de ZnY^{2-} vaut $3{,}2 \cdot 10^{16}$.

***18-25.** Étant donné les constantes de formation

$$Fe^{3+} + Y^{4-} \rightleftharpoons FeY^- \qquad K_f = 1{,}3 \cdot 10^{25}$$
$$Fe^{2+} + Y^{4-} \rightleftharpoons FeY^{2-} \qquad K_f = 2{,}1 \cdot 10^{14}$$

calculez E^0 pour la réaction

$$FeY^- + e^- \rightleftharpoons FeY^{2-}$$

18-26. Calculez E^0 pour la réaction

$$Cu(NH_3)_4^{2+} + e^- \rightleftharpoons Cu(NH_3)_2^+ + 2NH_3$$

sachant que

$$Cu^+ + 2NH_3 \rightleftharpoons Cu(NH_3)_2^+ \qquad \beta_2 = 7{,}2 \cdot 10^{10}$$
$$Cu^{2+} + 4NH_3 \rightleftharpoons Cu(NH_3)_4^{2+} \qquad \beta_4 = 5{,}62 \cdot 10^{11}$$

18-27. Pour une demi-cellule $Pt \mid Fe^{3+}, Fe^{2+}$, trouvez le potentiel pour les rapports suivants de $[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}]$: 0,001 ; 0,0025 ; 0,005 ; 0,0075 ; 0,010 ; 0,025 ; 0,050 ; 0,075 ; 0,100 ; 0,250 ; 0,500 ; 0,750 ;

1,00 ; 1,25 ; 1,50 ; 1,75 ; 2,50 ; 5,00 ; 10,00 ; 25,00 ; 75,00 ; 100,00.

18-28. Pour une demi-cellule Pt | Ce^{4+}, Ce^{3+}, trouvez le potentiel pour les mêmes rapports de $[Ce^{4+}]/[Ce^{3+}]$ que ceux donnés dans le problème 18-27 pour $[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}]$.

18-29. Portez en graphique le potentiel de demi-cellule en fonction du rapport de concentrations pour les demi-cellules des problèmes 18-27 et 18-28. Quelle serait l'allure du graphique si le potentiel était porté en fonction du log (rapport de concentrations) ?

18-30. **Problème-défi.** Autrefois, on utilisait l'électrode standard à hydrogène pour mesurer le pH.

(a) Schématisez une cellule électrochimique qui pourrait être utilisée pour mesurer le pH et identifiez toutes les parties du schéma. Utilisez l'ESH pour chacune des demi-cellules.

(b) Dérivez une équation qui donne le potentiel de cellule en termes de la concentration en ions hydronium $[H_3O^+]$ dans les deux demi-cellules.

(c) Une demi-cellule devrait contenir une solution de concentration connue en ions hydronium et l'autre la solution inconnue. Résolvez l'équation dérivée en (b) pour le pH de la solution de la demi-cellule inconnue.

(d) Modifiez votre équation pour tenir compte des coefficients d'activité et exprimez le résultat en termes de $pa_H = -\log a_H$, le logarithme négatif de l'activité de l'ion hydronium.

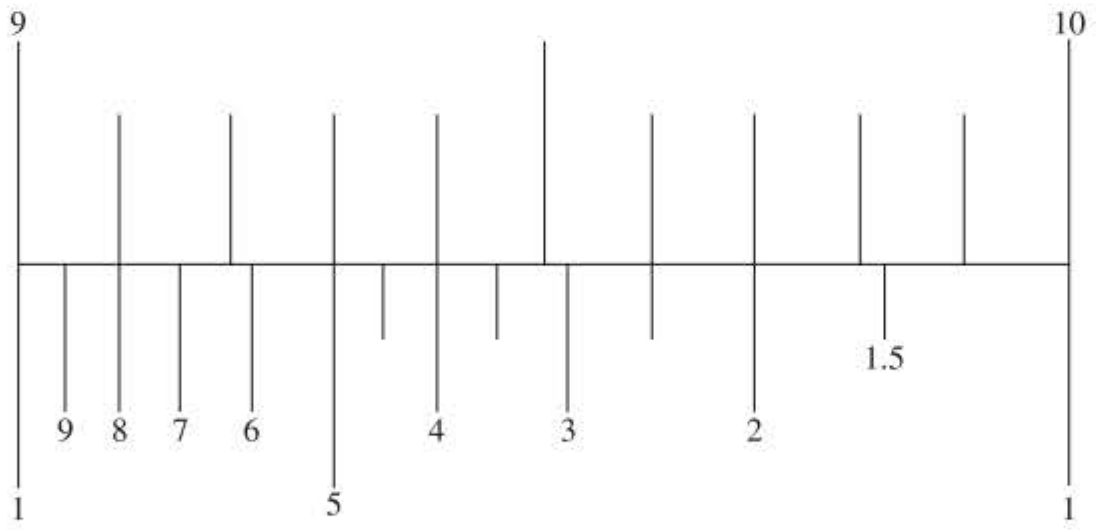
(e) D'après vous, dans quels cas la cellule pourrait-elle fournir des mesures exactes du pa_H ?

(f) Pourrait-on utiliser votre cellule pour effectuer en pratique des mesures absolues du pa_H ou devrait-on étalonner votre cellule à l'aide de solutions de pa_H connu ? Expliquez votre réponse en détail.

(g) Comment (ou où) pourriez-vous vous procurer des solutions de pa_H connu ?

(h) Discutez des problèmes pratiques que vous pourriez rencontrer en utilisant votre cellule pour effectuer des mesures de pH.

(i) Klopsteg[5] discute de la manière d'effectuer des mesures à l'aide d'électrodes à hydrogène. Sur la figure 2 de l'article, il suggère d'utiliser une règle à calcul, dont un segment est montré ici, pour convertir la concentration en ions hydronium en pH et vice versa.



Règle à calcul de pH.

Expliquez les principes de fonctionnement de cette règle à calcul. Quelle valeur liriez-vous sur la règle à calcul pour une concentration en ions hydronium de $3{,}56 \cdot 10^{-10}$ M ? Combien de chiffres significatifs y a-t-il dans le pH résultant ? Que vaut la concentration en ions hydronium d'une solution de pH = 9,85 ?

5 P. E. Klopsteg, *Ind. Eng. Chem.*, **1922**, *14*, 399, **DOI**: 10.1021/ie50149a011.

CHAPITRE 19

Applications des potentiels standard d'oxydoréduction

Cette image satellite recomposée montre où se situent les plantes porteuses de chlorophylle sur la surface de la Terre. La chlorophylle, qui est une des biomolécules les plus importantes dans la nature, fait partie d'une classe de composés appelés les **porphyrines**. Cette classe comprend également l'hémoglobine et le cytochrome *c* qui est traité dans l'encadré 19-1. On a utilisé de nombreuses techniques analytiques pour mesurer les propriétés chimiques et physiques de la chlorophylle afin d'étudier son rôle dans la **photosynthèse**. Le titrage rédox de la chlorophylle révèle des propriétés rédox de la molécule qui permettent d'expliquer la photophysique du processus complexe que les plantes utilisent pour oxyder l'eau en oxygène moléculaire.

NASA/Jesse Allen, Earth Observatory/SeaWiFS/NASA/GSFC/ORBIMAGE

Dans ce chapitre, on montre comment utiliser les potentiels standard d'oxydoréduction pour (1) calculer des potentiels thermodynamiques de cellule, (2) calculer des constantes d'équilibre de réactions d'oxydoréduction et (3) construire des courbes de titrage d'oxydoréduction.

19A CALCUL DE LA TENSION DES CELLULES ÉLECTROCHIMIQUES

La **tension** de cellule E_{cellule} est une grandeur thermodynamique : c'est la différence de potentiel qui s'établit, **à courant strictement nul**, entre les deux électrodes. La valeur absolue (c'est-à-dire signe exclu) est appelée la **force électromotrice de la cellule** (f.é.m.). En électrochimie proprement dite, la connaissance du signe est essentielle. On choisit arbitrairement l'électrode de gauche comme électrode de base couplée à l'électrode de droite. Ce choix, qui doit toujours être spécifié dans l'écriture de E, entraîne pour définition de la tension de cellule

$$E_{\text{cellule}} = E_{\text{droite}} - E_{\text{gauche}} \tag{19-1}$$

où E_{droite} et E_{gauche} sont respectivement les potentiels rédox des électrodes droite et gauche. La tension de cellule, mesurée à courant nul, vaut donc le potentiel de l'électrode couplée diminué du potentiel de l'électrode de base, les deux potentiels étant pris avec leurs signes respectifs. Expérimentalement, E est la tension (en valeur et en signe) qu'affiche un voltmètre dont la borne négative est connectée à l'électrode de base. Si l'une des deux électrodes de la cellule considérée est une électrode de référence (telle que ESH), celle-ci sera automatiquement prise comme électrode de base.

L'équation 19-1 est valable lorsque le potentiel de jonction est nul ou minimal. Tout au long de ce chapitre, on supposera que les potentiels de jonction sont négligeables.

Notez que E_{droite} et E_{gauche} sont deux *potentiels d'électrode* ou *potentiels d'oxydoréduction* qui ont été définis au début du paragraphe 18C-3.

Emilio Segrè Visual Archives/AIP

Gustav Robert Kirchhoff (1824-1877) était un physicien allemand qui a apporté de nombreuses contributions à la physique et à la chimie. En plus de ses travaux en spectroscopie, il est célèbre pour les lois de Kirchhoff sur le courant et la tension dans les circuits électriques que l'on peut résumer par les équations : $\Sigma i = 0$ et $\Sigma E = 0$. La 1e loi indique que la somme des courants arrivant en un nœud du circuit est égale à la somme des courants quittant ce nœud, ou encore que la somme algébrique des courants est nulle en un nœud. D'après la 2e loi, la somme des différences de potentiel rencontrées successivement sur un contour fermé est nulle.

EXEMPLE 19-1

Calculez la tension de la cellule suivante et la variation d'énergie libre associée à la réaction de la cellule.

$$Cu \mid Cu^{2+}\ (0{,}0200\ M) \parallel Ag^{+}\ (0{,}0200\ M) \mid Ag$$

Notez qu'il s'agit de la cellule électrochimique représentée sur la figure 18-3a.

Solution

Les deux demi-réactions et leurs potentiels rédox standard sont

$$Ag^{+} + e^{-} \rightleftharpoons Ag(s) \qquad E^0 = +0{,}799\ V \qquad (19\text{-}2)$$

$$Cu^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons Cu(s) \qquad E^0 = +0{,}337\ V \qquad (19\text{-}3)$$

Les potentiels d'électrode valent

$$E_{Ag^{+}/Ag} = +0{,}799 - 0{,}0592\ \log\ \frac{1}{0{,}0200} = +0{,}6984\ V$$

$$E_{Cu^{2+}/Cu} = +0{,}337 - \frac{0{,}0592}{2}\ \log\ \frac{1}{0{,}0200} = +0{,}2867\ V$$

Comme l'électrode d'argent est à droite et l'électrode de cuivre à gauche, l'application de l'équation 19-1 permet de calculer la tension de la cellule (rapportée au cuivre) :

$$E_{cellule} = E_{droite} - E_{gauche} = E_{Ag^{+}/Ag} - E_{Cu^{2+}/Cu} = +0{,}6984 - (+0{,}2867) = +0{,}412\ V$$

$E_{cellule}$ étant positif, on en déduit qu'en mode pile, le cuivre constituerait l'anode. La variation d'énergie libre associée à la réaction $Cu(s) + 2Ag^{+} \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2Ag(s)$ se calcule par

$$\Delta G = -nFE_{cellule} = -2 \times 96\,485\ C \times 0{,}412\ V = -79\,503\ J \approx -79{,}5\ kJ$$

EXEMPLE 19-2

Calculez la tension de la cellule

$$Ag \mid Ag^{+}\ (0{,}0200\ M) \parallel Cu^{2+}\ (0{,}0200\ M) \mid Cu$$

Solution

Les potentiels d'électrode des deux demi-réactions sont identiques à ceux que l'on a calculés dans l'exemple 19-1, soit

$$E_{Ag^{+}/Ag} = +0{,}6984\ V \qquad \text{et} \qquad E_{Cu^{2+}/Cu} = +0{,}2867\ V$$

Toutefois, contrairement à l'exemple précédent, l'électrode d'argent est à gauche et celle de cuivre est à droite. La tension de cellule (rapportée à l'argent) vaut donc

$$E_{cellule} = E_{droite} - E_{gauche} = E_{Cu^{2+}/Cu} - E_{Ag^{+}/Ag} = +0{,}2867 - (+0{,}6984) = -0{,}412\ V$$

La permutation des bornes a amené l'inversion de la tension, $E_{cellule}$ étant négatif, il s'ensuit qu'en mode pile, Ag serait la cathode et Cu constituerait toujours l'anode. Le comportement de la cellule reste donc correctement décrit, quel que soit le choix de l'électrode de base.

Le concept de cathode et d'anode disparaît à l'équilibre électrochimique. On utilise néanmoins parfois ces expressions qui sous-tendent alors l'hypothèse (non fondée) que la cellule fonctionne comme une pile.

Les exemples 19-1 et 19-2 illustrent un fait important. La valeur de la tension est de 0,412 V indépendamment du choix de l'électrode de référence. Si l'électrode d'argent est l'électrode de gauche, comme dans l'exemple 19-2, le potentiel de cellule a un signe négatif, mais si l'électrode de référence est l'électrode cuivre, comme dans l'exemple 19-1, le potentiel de cellule a un signe positif. Toutefois, dans les deux cas, la réaction spontanée dans la cellule est l'oxydation de Cu et la réduction de Ag^+, et l'énergie libre qui lui est associée est de – 79,5 kJ. Les exemples 19-3 et 19-4 illustrent d'autres types de réactions d'électrode.

EXEMPLE 19-3

Calculez la tension de la cellule suivante (**figure 19-1**) et indiquez quelle réaction se produirait spontanément si l'on mettait la cellule en court-circuit.

$$\text{Pt} \mid \text{U}^{4+}\ (0{,}200\ \text{M}),\ \text{UO}_2^{2+}\ (0{,}0150\ \text{M}),\ \text{H}^+\ (0{,}0300\ \text{M}) \parallel \text{Fe}^{2+}\ (0{,}0100\ \text{M}),\ \text{Fe}^{3+}\ (0{,}0250\ \text{M}) \mid \text{Pt}$$

Solution

Les deux demi-réactions sont

$$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} \qquad E^0 = +0{,}771\ \text{V}$$

$$\text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} \qquad E^0 = +0{,}334\ \text{V}$$

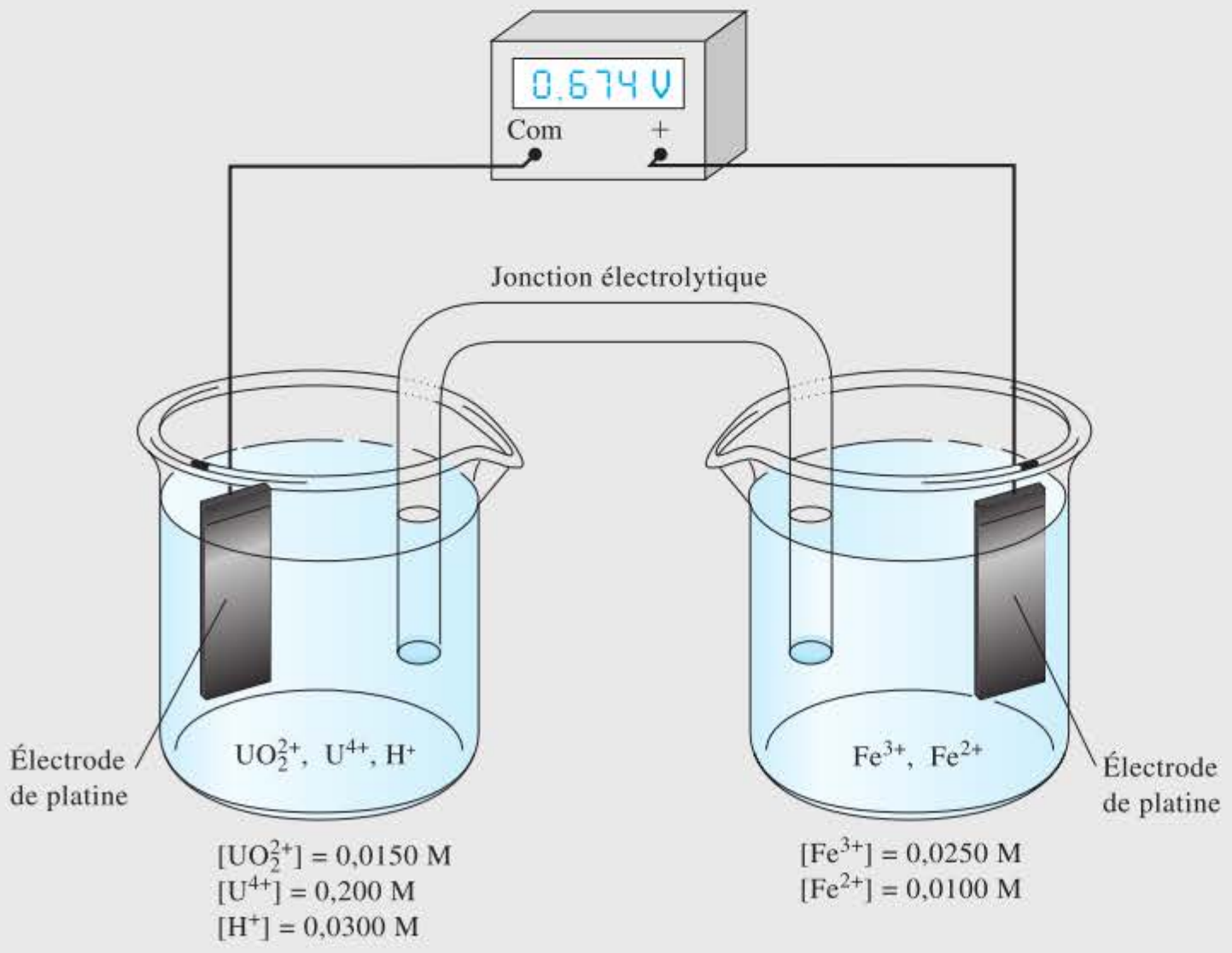


Figure 19-1 Cellule de l'exemple 19-3.

Le potentiel de l'électrode de droite vaut

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = +0,771 - 0,0592 \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$$
$$= +0,771 - 0,0592 \log \frac{0,0100}{0,0250} = +0,771 - (-0,0236)$$
$$= +0,7946 \text{ V}$$

Le potentiel de l'électrode de gauche vaut

$$E_{UO_2^{2+}/U^{4+}} = +0,334 - \frac{0,0592}{2} \log \frac{[U^{4+}]}{[UO_2^{2+}][H^+]^4}$$
$$= +0,334 - \frac{0,0592}{2} \log \frac{0,200}{(0,0150)(0,0300)^4}$$
$$= +0,334 - 0,2136 = +0,1204 \text{ V}$$

et

$$E_{cellule} = E_{droite} - E_{gauche} = +0,7946 - 0,1204 = +0,6742 \text{ V}$$

Le signe de $E_{cellule}$ est positif, ce qui indique que la réaction spontanée en mode pile serait l'oxydation de U^{4+} à gauche et la réduction de Fe^{3+} à droite, soit

$$2Fe^{3+} + U^{4+} + 2H_2O \rightarrow 2Fe^{2+} + UO_2^{2+} + 4H^+$$

EXEMPLE 19-4

Calculez la tension de cellule pour la chaîne

$$Ag \mid AgCl \text{ (saturé)}, HCl \text{ (0,0200 M)} \mid H_2 \text{ (0,800 atm)} \mid Pt$$

Notez que cette cellule ne nécessite pas deux compartiments séparés (ni de jonction électrolytique) à cause de la faible tendance du H_2 moléculaire à réagir directement avec les ions Ag^+ très peu concentrés qui sont dans la solution d'électrolyte. Ceci est un exemple de **cellule sans jonction liquide** (voir **figure 19-2**).

Solution

Les deux demi-réactions et leurs potentiels rédox standard sont (voir tableau 18-1)

$$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g) \qquad E^0_{H^+/H_2} = +0,000 \text{ V}$$
$$AgCl(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + Cl^- \qquad E^0_{AgCl/Ag} = +0,222 \text{ V}$$

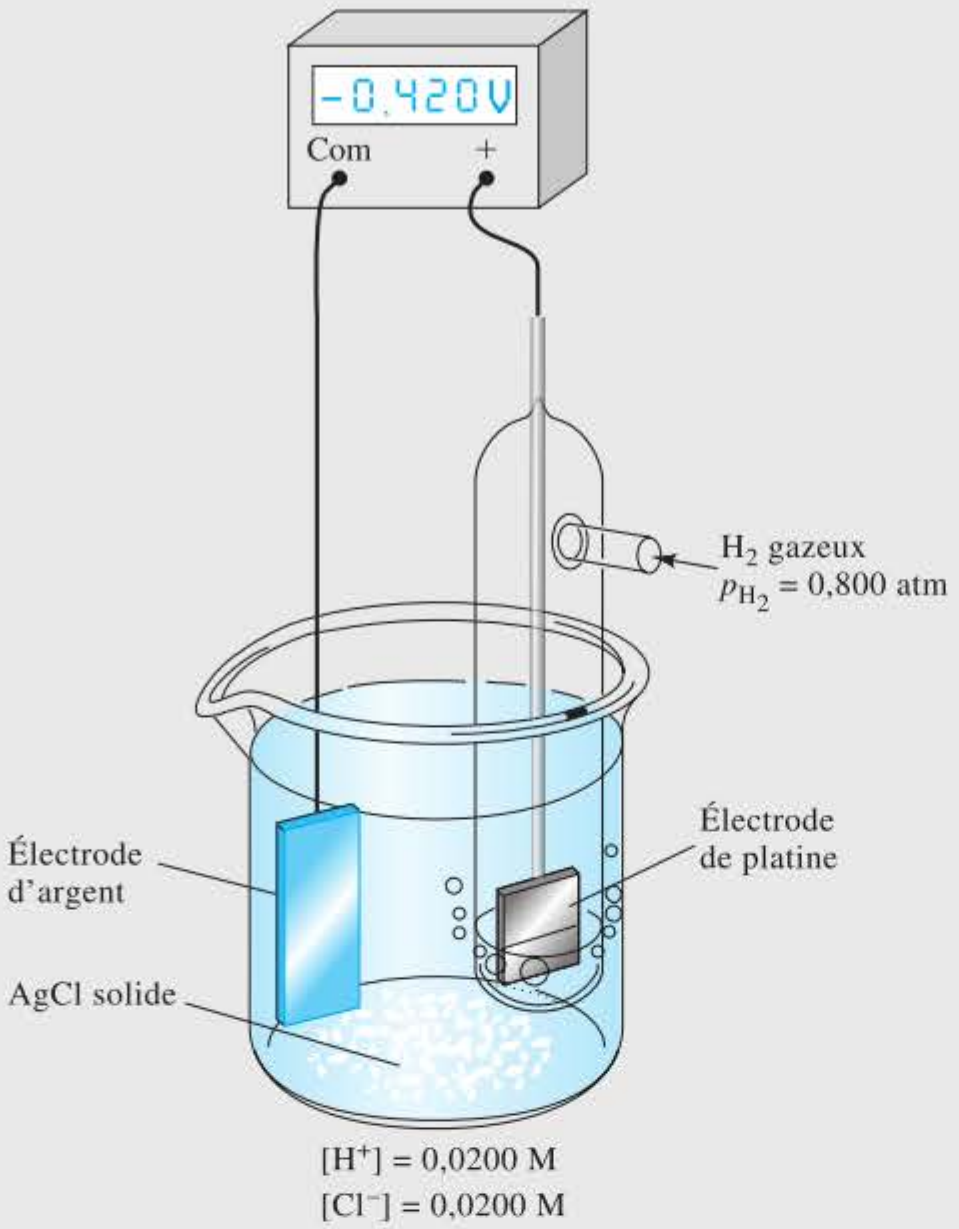


Figure 19-2 Cellule sans jonction liquide représentative de l'exemple 19-4.

Les deux potentiels d'électrode valent respectivement

$$E_{\text{droite}} = 0,000 - \frac{0,0592}{2} \log \frac{p_{H_2}}{[H^+]^2} = -\frac{0,0592}{2} \log \frac{0,800}{(0,0200)^2}$$
$$= -0,0977 \text{ V}$$

$$E_{\text{gauche}} = 0,222 - 0,0592 \log [Cl^-] = +0,222 - 0,0592 \log 0,0200$$
$$= +0,3226 \text{ V}$$

La tension de cellule vaut donc

$$E_{\text{cellule}} = E_{\text{droite}} - E_{\text{gauche}} = -0,0977 - (+0,3226) = -0,420 \text{ V}$$

Le signe négatif indique que la réaction

$$2H^+ + 2Ag(s) + 2Cl^- \rightleftharpoons H_2(g) + 2AgCl(s)$$

n'est pas spontanée de gauche à droite. Pour qu'elle se produise, il faudrait appliquer un potentiel extérieur supérieur en valeur absolue à la valeur calculée de E_{cellule} (régime d'électrolyse).

EXEMPLE 19-5

Calculez la tension de la cellule suivante en utilisant (a) les concentrations et (b) les activités :

$$\text{Zn} \mid \text{ZnSO}_4\ (x\ \text{M}),\ \text{PbSO}_4\ (\text{saturé}) \mid \text{Pb}$$

où $x = 5{,}00 \cdot 10^{-4}$, $2{,}00 \cdot 10^{-3}$, $1{,}00 \cdot 10^{-2}$, $2{,}00 \cdot 10^{-2}$ et $5{,}00 \cdot 10^{-2}$.

Solution

(a) Dans une solution neutre, il se forme très peu de HSO_4^-, et l'on peut admettre que

$$[SO_4^{2-}] = c_{ZnSO_4} = x = 5{,}00 \cdot 10^{-4}\ \text{M}$$

Les demi-réactions et leurs potentiels standard sont (voir tableau 18-1)

$$PbSO_4(s) + 2e^- \rightleftharpoons Pb(s) + SO_4^{2-} \qquad E^0_{PbSO_4/Pb} = -0{,}350\ \text{V}$$
$$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn(s) \qquad E^0_{Zn^{2+}/Zn} = -0{,}763\ \text{V}$$

Le potentiel de l'électrode de plomb vaut

$$E_{PbSO_4/Pb} = E^0_{PbSO_4/Pb} - \frac{0{,}0592}{2}\ \log\ [SO_4^{2-}]$$
$$= -0{,}350 - \frac{0{,}0592}{2}\ \log\ (5{,}00 \cdot 10^{-4}) = -0{,}252\ \text{V}$$

Le potentiel de l'électrode de zinc vaut

$$E_{Zn^{2+}/Zn} = E^0_{Zn^{2+}/Zn} - \frac{0{,}0592}{2}\ \log\ \frac{1}{[Zn^{2+}]}$$
$$= -0{,}763 - \frac{0{,}0592}{2}\ \log\ \frac{1}{5{,}00 \cdot 10^{-4}} = -0{,}860\ \text{V}$$

Le potentiel de cellule vaut donc

$$E_{cellule} = E_{droite} - E_{gauche} = E_{PbSO_4/Pb} - E_{Zn^{2+}/Zn} = -0{,}252 - (-0{,}860) = 0{,}608\ \text{V}$$

Les tensions correspondant aux autres concentrations peuvent se calculer de la même manière. Leurs valeurs sont données dans le **tableau 19-1**.

(b) Pour évaluer les coefficients d'activité des ions Zn^{2+} et SO_4^{2-}, il faut d'abord calculer la force ionique de la solution à l'aide de l'équation 10-1 :

$$I = \tfrac{1}{2}\,(5{,}00 \cdot 10^{-4} \times 2^2 + 5{,}00 \cdot 10^{-4} \times 2^2) = 2{,}00 \cdot 10^{-3}$$

Dans le tableau 10-2, on trouve que $\alpha_X = 0{,}4$ nm pour SO_4^{2-} et 0,6 nm pour Zn^{2+}. En portant ces valeurs dans l'équation 10-5, on obtient

$$-\log \gamma_{SO_4^{2-}} = \frac{0{,}51 \times 2^2 \times \sqrt{2{,}00 \cdot 10^{-3}}}{1 + 3{,}3 \times 0{,}4 \times \sqrt{2{,}00 \cdot 10^{-3}}} = 8{,}61 \cdot 10^{-2}$$
$$\gamma_{SO_4^{2-}} = 0{,}820$$

En effectuant les mêmes calculs pour l'ion Zn^{2+}, on obtient

$$\gamma_{Zn^{2+}} = 0{,}825$$

L'équation de Nernst pour le couple $PbSO_4/Pb$ devient donc

$$E_{PbSO_4/Pb} = E^0_{PbSO_4/Pb} - \frac{0{,}0592}{2} \log\ (\gamma_{SO_4^{2-}} c_{SO_4^{2-}})$$
$$= -0{,}350 - \frac{0{,}0592}{2} \log\ (0{,}820 \times 5{,}00 \cdot 10^{-4}) = -0{,}250\ \text{V}$$

et pour l'électrode de zinc, on a

$$E_{Zn^{2+}/Zn} = E^0_{Zn^{2+}/Zn} - \frac{0{,}0592}{2} \log\ \frac{1}{\gamma_{Zn^{2+}} c_{Zn^{2+}}}$$
$$= -0{,}763 - \frac{0{,}0592}{2} \log\ \frac{1}{0{,}825 \times 5{,}00 \cdot 10^{-4}} = -0{,}863\ \text{V}$$

Finalement, on trouve le potentiel de cellule :

$$E_{cellule} = E_{droite} - E_{gauche} = E_{PbSO_4/Pb} - E_{Zn^{2+}/Zn} = -0{,}250 - (-0{,}863) = 0{,}613\ \text{V}$$

Les valeurs calculées pour les autres concentrations sont reprises dans le tableau 19-1 et peuvent être comparées avec les valeurs expérimentales correspondantes.

Le tableau 19-1 montre que les potentiels de cellule calculés sans la correction des coefficients d'activité présentent des erreurs significatives. Notez également, à partir des données de la cinquième colonne du tableau, que les potentiels calculés en utilisant les activités sont en accord satisfaisant avec les valeurs expérimentales.

TABLEAU 19-1

Effet de la force ionique sur la tension développée par une cellule électrochimique*

Concentration en $ZnSO_4$/M	Force ionique I/M	E basé sur les concentrations/V	E basé sur les activités/V	Valeurs expérimentales de E/V†
$5{,}00 \cdot 10^{-4}$	$2{,}00 \cdot 10^{-3}$	+ 0,608	+ 0,613	+ 0,611
$2{,}00 \cdot 10^{-3}$	$8{,}00 \cdot 10^{-3}$	+ 0,573	+ 0,582	+ 0,583
$1{,}00 \cdot 10^{-2}$	$4{,}00 \cdot 10^{-2}$	+ 0,531	+ 0,550	+ 0,553
$2{,}00 \cdot 10^{-2}$	$8{,}00 \cdot 10^{-2}$	+ 0,513	+ 0,537	+ 0,542
$5{,}00 \cdot 10^{-2}$	$2{,}00 \cdot 10^{-1}$	+ 0,490	+ 0,521	+ 0,529

*Cellule décrite dans l'exemple 19-5.

†Valeurs expérimentales de I. A. Cowperthwaite et V. K. LaMer, *J. Amer, Chem. Soc.*, **1931**, 53, 4333, **DOI** : 10.1021/ja01363a010.

EXEMPLE 19-6

Calculez la tension théoriquement requise pour qu'il y ait un début de dépôt de cuivre dans une solution 0,010 M en $CuSO_4$ contenant assez de H_2SO_4 pour que le pH vaille 4,00.

Solution

Le dépôt de cuivre s'effectue nécessairement à la cathode, en accord avec les conventions UICPA. Puisqu'il n'y a dans le système aucune espèce plus facilement oxydable que l'eau, il se produira un dégagement de O_2 à l'anode. Les deux demi-réactions et les potentiels rédox standard correspondants sont (voir tableau 18-1) :

$$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s) \qquad E^0_{Cu^{2+}/Cu} = +0{,}337 \text{ V (à droite)}$$

$$O_2(g) + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O \qquad E^0_{O_2/H_2O} = +1{,}229 \text{ V (à gauche)}$$

Le potentiel de l'électrode de cuivre vaut

$$E_{Cu^{2+}/Cu} = +0{,}337 - \frac{0{,}0592}{2} \log \frac{1}{0{,}010} = +0{,}278 \text{ V}$$

Si la pression du O_2 dégagé vaut 1,00 atm, le potentiel de l'anode vaut

$$E_{O_2/H_2O} = +1{,}229 - \frac{0{,}0592}{4} \log \frac{1}{p_{O_2} \times [H^+]^4}$$

$$= +1{,}229 - \frac{0{,}0592}{4} \log \frac{1}{1 \times (1{,}00 \cdot 10^{-4})^4} = +0{,}992 \text{ V}$$

et la tension de cellule vaut

$$E_{cellule} = E_{droite} - E_{gauche} = E_{Cu^{2+}/Cu} - E_{O_2/H_2O} = +0{,}278 - 0{,}992 = -0{,}714 \text{ V}$$

Le signe négatif montre que la réaction

$$2Cu^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons O_2(g) + 4H^+ + 2Cu(s)$$

n'est pas spontanée de gauche à droite. Pour que du cuivre se dépose, il faut donc imposer une tension plus négative que – 0,714 V.

Résumé de la feuille de calcul Dans le premier exercice du chapitre 10 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*, 2e éd., on développe une feuille de calcul pour calculer des potentiels d'électrode pour des demi-réactions simples. On porte en graphique le potentiel en fonction du rapport des concentrations de l'espèce réduite à l'espèce oxydée et le potentiel en fonction du logarithme de ce rapport.

19B DÉTERMINATION EXPÉRIMENTALE DES POTENTIELS STANDARD

Bien que les potentiels rédox standard de plusieurs centaines de demi-réactions soient consignés dans les tables de données électrochimiques, il importe de réaliser qu'on ne peut mesurer directement aucun de ces potentiels au laboratoire, y compris celui de l'électrode standard à hydrogène. Ceci est dû au fait que l'électrode standard à hydrogène est une *électrode hypothétique*, comme toutes les électrodes où les réactifs

et les produits ont des activités ou des pressions unitaires. On ne peut pas construire ces électrodes au laboratoire car il est impossible de préparer des solutions dont les activités ioniques valent exactement 1. En fait, il n'existe aucune théorie valable qui permette de calculer la concentration d'un soluté correspondant à une solution dont l'activité ionique soit exactement unitaire. À des forces ioniques aussi élevées, la relation de Debye-Hückel (paragraphe 10B-2) ne permet pas de calculer valablement des coefficients d'activité, et il n'existe aucune méthode expérimentale indépendante qui permette de mesurer les coefficients d'activité dans ces solutions. C'est ainsi que la concentration en HCl, ou en tout autre acide, nécessaire pour conférer l'activité unitaire aux ions H^+ requise par l'électrode standard à hydrogène, ne peut être ni calculée théoriquement, ni évaluée expérimentalement. Malgré cette difficulté, on extrapole les mesures effectuées dans des solutions de faible force ionique de manière à obtenir des valeurs extrapolées de potentiel rédox standard conformes à leur définition. L'exemple suivant montre comment obtenir de telles valeurs de potentiels rédox standard hypothétiques à partir de données expérimentales.

EXEMPLE 19-7

D. A. MacInnes[1] a trouvé que la tension d'une pile semblable à celle de la cellule de la figure 19-2 vaut + 0,52053 V. Cette cellule est décrite par la chaîne suivante :

$$\text{Pt, } H_2(1{,}00 \text{ atm}) \mid HCl(3{,}215 \cdot 10^{-3} \text{ M}), \text{AgCl(saturé)} \mid \text{Ag}$$

Calculez le potentiel rédox standard pour la demi-réaction

$$AgCl(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + Cl^-$$

Solution

Dans cet exemple, le potentiel de l'électrode de droite vaut

$$E_{\text{droite}} = E_{\text{AgCl/Ag}} = E^0_{\text{AgCl/Ag}} - 0{,}0592 \log (\gamma_{Cl^-}\, c_{HCl})$$

où γ_{Cl^-} est le coefficient d'activité de Cl^-. La seconde demi-réaction est

$$H^+ + e^- \rightleftharpoons \tfrac{1}{2} H_2(g)$$

et le potentiel de l'électrode de gauche vaut

$$E_{\text{gauche}} = E_{H^+/H_2} = E^0_{H^+/H_2} - 0{,}0592 \log \frac{p^{1/2}_{H_2}}{c_{HCl}\gamma_{H^+}}$$

La tension mesurée est égale à la différence entre ces deux potentiels.

$$E_{\text{cellule}} = E_{\text{droite}} - E_{\text{gauche}}$$

$$= [E^0_{\text{AgCl/Ag}} - 0{,}0592 \log (\gamma_{Cl^-}\, c_{HCl})] - [E^0_{H^+/H_2} - 0{,}0592 \log \frac{p^{1/2}_{H_2}}{c_{HCl}\gamma_{H^+}}]$$

$$= E^0_{\text{AgCl/Ag}} - 0{,}0592 \log \gamma_{Cl^-}\, c_{HCl} - 0{,}000 - 0{,}0592 \log \frac{c_{HCl}\gamma_{H^+}}{p^{1/2}_{H_2}}$$

[1] D. A. MacInnes, *The Principles of Electrochemistry*, New York : Reinhold, 1939, p. 187.

Notez qu'on a inversé les termes de la deuxième relation logarithmique. En combinant les deux termes logarithmiques, on obtient

$$E_{\text{cellule}} = +\,0{,}52053 = E^0_{\text{AgCl/Ag}} - 0{,}0592 \log \frac{c^2_{\text{HCl}} \gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{Cl}^-}}{p^{1/2}_{\text{H}_2}}$$

On peut calculer les coefficients d'activité de H^+ et de Cl^- à l'aide de l'équation 10-5, en utilisant $3{,}215 \cdot 10^{-3}$ M pour la force ionique I. On obtient respectivement les valeurs 0,945 et 0,939. En remplaçant les coefficients d'activité et les données expérimentales par leurs valeurs dans l'équation précédente, on obtient

$$E^0_{\text{AgCl/Ag}} = +\,0{,}52053 + 0{,}0592 \log \frac{(3{,}125 \cdot 10^{-3})^2 \times 0{,}945 \times 0{,}939}{1{,}00^{1/2}}$$

$$= +\,0{,}2223 \approx +\,0{,}222 \text{ V}$$

MacInnes a trouvé que la moyenne de cette valeur et de mesures similaires à d'autres concentrations est + 0,222 V.

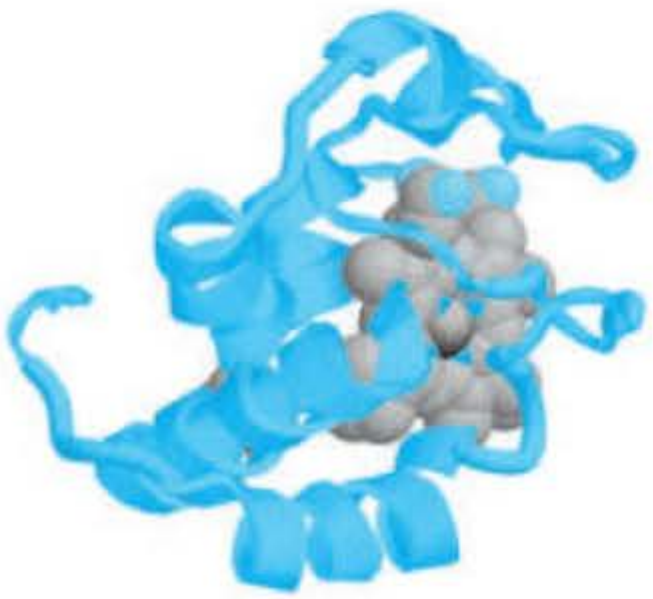
ENCADRÉ 19-1

Systèmes rédox biologiques

Il y a beaucoup de systèmes rédox importants en biologie et en biochimie. Les cytochromes sont d'excellents exemples de ces systèmes. Les cytochromes sont des protéines à hème dans lesquelles un cycle porphyrine se complexe via ses atomes d'azote à un atome de fer. Ils subissent des réactions rédox à un électron et leur fonction physiologique est de favoriser le transport d'électron. Dans la chaîne respiratoire, les cytochromes sont directement impliqués dans la formation d'eau à partir de O_2. Les nucléotides pyridiniques réduits fournissent de l'hydrogène aux flavoprotéines. Les flavoprotéines réduites sont réoxydées par le Fe^{3+} des cytochromes *b* ou *c*. Il en résulte la formation de H^+ et le transport d'électrons. La chaîne est complète lorsque la cytochrome oxydase transfère des électrons à l'oxygène. L'ion oxyde résultant (O^{2-}) est instable et capte immédiatement deux ions H^+ pour former H_2O. La **figure 19E-1** illustre ce schéma.

La plupart des systèmes rédox biologiques dépendent du pH. Il est d'usage courant de compiler les potentiels d'électrode de ces systèmes à pH 7 afin de comparer les pouvoirs oxydants et réducteurs. Les valeurs compilées sont généralement des potentiels conditionnels à pH 7 symbolisés par $E^{0\prime}_7$.

Il existe d'autres systèmes rédox importants en biochimie comme le système NADH/NAD, les flavines, le système pyruvate/lactate, le système oxalacétate/malate et le système quinone/hydroquinone.



Modèle moléculaire du cytochrome *c*.

19C CALCUL DES CONSTANTES D'ÉQUILIBRE DES RÉACTIONS RÉDOX

Considérez à nouveau l'équilibre qui s'établit lorsqu'une plaque de cuivre est immergée dans une solution diluée de nitrate d'argent :

$$2Ag^+ + Cu(s) \rightleftharpoons 2Ag(s) + Cu^{2+} \qquad (19\text{-}4)$$

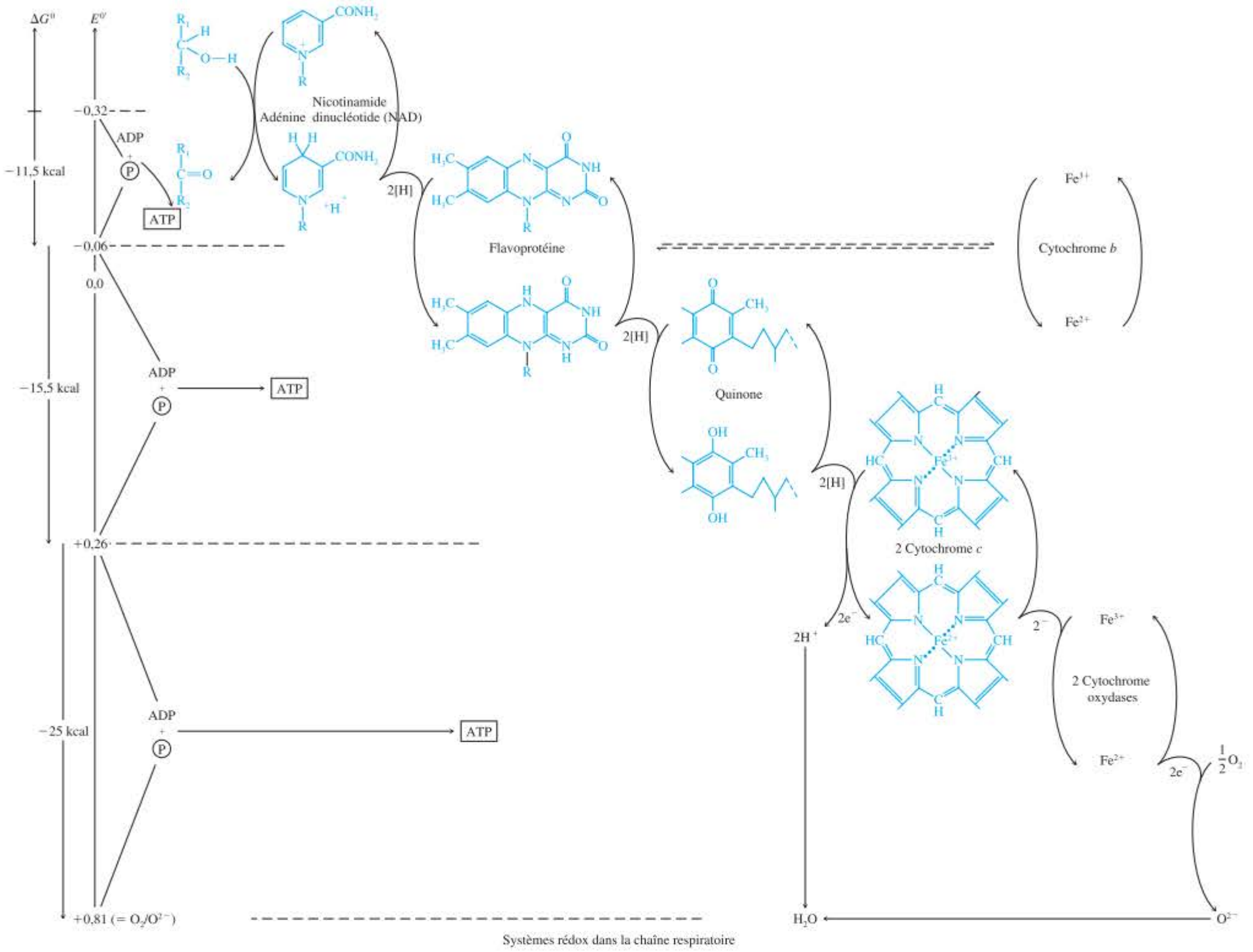


Figure 19E-1 Systèmes rédox dans la chaîne respiratoire. P = ion phosphate. (D'après P. Karlson, *Introduction to Modern Biochemistry*. New York : Academic Press, 1963. Avec autorisation.)

La constante d'équilibre de cette réaction s'écrit

$$K = \frac{[Cu^{2+}]}{[Ag^+]^2} \tag{19-5}$$

Comme on l'a montré dans l'exemple 19-1, cette réaction peut se produire dans la cellule

$$Cu \mid Cu^{2+}\ (x\ M) \parallel Ag^+\ (y\ M) \mid Ag$$

si elle fonctionne en mode pile. La figure 18-3b représente une cellule semblable à celle-ci. Sa tension est donnée à tout instant par l'équation 19-1 :

$$E_{cellule} = E_{droite} - E_{gauche} = E_{Ag^+/Ag} - E_{Cu^{2+}/Cu}$$

À mesure que la réaction se poursuit, la concentration des ions Cu^{2+} augmente et celle des ions Ag^+ diminue. Ces variations de concentration rendent le potentiel de l'électrode

de cuivre plus positif et celui de l'électrode d'argent moins positif. Comme le montre la figure 18-5 (page 455), l'effet global de ces variations est une diminution continue de la tension de la pile qui se décharge progressivement. Les concentrations de Cu^{2+} et de Ag^+ atteignent finalement les valeurs d'équilibre prédites par l'équation 19-5, et le courant devient nul. Dans ces conditions, *la tension de la pile est égale à zéro. L'équilibre chimique est donc atteint,* et on peut écrire

$$E_{\text{cellule}} = 0 = E_{\text{droite}} - E_{\text{gauche}} = E_{Ag^+/Ag} - E_{Cu^{2+}/Cu}$$

ou encore

$$E_{\text{droite}} = E_{\text{gauche}} = E_{Ag^+/Ag} = E_{Cu^{2+}/Cu} \qquad (19\text{-}6)$$

Rappelez-vous que *lorsque des systèmes rédox sont à l'équilibre chimique, les potentiels rédox de tous les couples sont identiques.* Cette loi générale s'applique aussi bien pour des réactions qui se produisent directement en solution qu'indirectement dans une cellule à compartiments séparés.

On peut généraliser l'équation 19-6 : **à l'équilibre chimique, les potentiels rédox de toutes les demi-réactions d'un système rédox donné sont obligatoirement égaux**. Cette loi générale s'applique indépendamment du nombre de demi-réactions présentes dans le système, car les réactions électrochimiques entre toutes les substances concernées se poursuivent jusqu'à ce que tous leurs potentiels rédox soient identiques. Par exemple, si l'on a quatre systèmes rédox dans une solution, leurs interactions continueront jusqu'à ce que les potentiels des quatre couples rédox soient égaux.

Si l'on revient à la réaction 19-4, on peut expliciter les potentiels rédox de la relation 19-6 par leurs équations de Nernst, ce qui donne

$$E^0_{Ag^+/Ag} - \frac{0,0592}{2} \log \frac{1}{[Ag^+]^2} = E^0_{Cu^{2+}/Cu} - \frac{0,0592}{2} \log \frac{1}{[Cu^{2+}]} \qquad (19\text{-}7)$$

Notez que l'équation de Nernst a été appliquée à la demi-réaction du couple Ag^+/Ag telle qu'elle apparaît dans l'équation équilibrée (voir équation 19-4) :

$$2Ag^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2Ag(s) \qquad E^0 = +0,799 \text{ V}$$

On peut reformuler l'équation 19-7 en

$$E^0_{Ag^+/Ag} - E^0_{Cu^{2+}/Cu} = \frac{0,0592}{2} \log \frac{1}{[Ag^+]^2} - \frac{0,0592}{2} \log \frac{1}{[Cu^{2+}]}$$

En inversant le second rapport et en changeant le signe du logarithme, on obtient

$$E^0_{Ag^+/Ag} - E^0_{Cu^{2+}/Cu} = \frac{0,0592}{2} \log \frac{1}{[Ag^+]^2} + \frac{0,0592}{2} \log \frac{[Cu^{2+}]}{1}$$

Enfin, en groupant les termes logarithmiques, on trouve

$$\frac{2(E^0_{Ag^+/Ag} - E^0_{Cu^{2+}/Cu})}{0,0592} = \log \frac{[Cu^{2+}]}{[Ag^+]^2} = \log K \qquad (19\text{-}8)$$

Les termes de concentration dans l'équation 19-8 sont *des concentrations d'équilibre*, et le rapport $[Cu^{2+}]/[Ag^+]^2$ dans le terme logarithmique est donc égal à *la constante*

d'équilibre de la réaction. Notez que le terme entre parenthèses de l'équation 19-8 est égal au potentiel rédox standard qui est donné par

$$E^0_{\text{cellule}} = E^0_{\text{droite}} - E^0_{\text{gauche}}$$

On peut également obtenir l'équation 19-8 à partir de la variation d'énergie libre de la réaction, comme on l'a vu dans l'équation 18-7, ce qui donne

$$\ln K = -\frac{\Delta G^0}{RT} = \frac{nFE^0_{\text{cellule}}}{RT} \qquad (19\text{-}9)$$

À 25°C, après conversion des logarithmes en base 10, on obtient

$$\log K = \frac{nE^0_{\text{cellule}}}{0{,}0592} = \frac{n(E^0_{\text{droite}} - E^0_{\text{gauche}})}{0{,}0592}$$

Pour la réaction donnée dans l'équation 19-4, si l'on remplace E^0_{droite} par $E^0_{Ag^+/Ag}$ et E^0_{gauche} par $E^0_{Cu^{2+}/Cu}$, on retrouve l'équation 19-8.

EXEMPLE 19-8

Calculez la constante d'équilibre de la réaction 19-4 à 25°C.

Solution

En introduisant les données numériques dans l'équation 19-8, on obtient

$$\log K = \log \frac{[Cu^{2+}]}{[Ag^+]^2} = \frac{2(0{,}799 - 0{,}337)}{0{,}0592} = 15{,}61$$

$$K = 10^{15{,}61} = 4{,}1 \cdot 10^{15}$$

Lorsqu'on fait des calculs tels que ceux de l'exemple 19-8, il faut suivre les règles d'arrondi qui ont été données à la page 117.

EXEMPLE 19-9

Calculez la constante d'équilibre de la réaction

$$2Fe^{3+} + 3I^- \rightleftharpoons 2Fe^{2+} + I_3^-$$

Solution

Dans l'appendice 5, on trouve

$$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+} \qquad E^0 = +0{,}771 \text{ V}$$

$$I_3^- + 2e^- \rightleftharpoons 3I^- \qquad E^0 = +0{,}536 \text{ V}$$

On multiplie par 2 les termes de la première demi-réaction pour que les nombres de moles de Fe^{3+} et de Fe^{2+} soient les mêmes que dans l'équation globale équilibrée. L'équation de Nernst est donc basée sur une demi-réaction comportant le transfert de 2 électrons :

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - \frac{0,0592}{2} \log \frac{[Fe^{2+}]^2}{[Fe^{3+}]^2}$$

et

$$E_{I_3^-/I^-} = E^0_{I_3^-/I^-} - \frac{0,0592}{2} \log \frac{[I^-]^3}{[I_3^-]}$$

À l'équilibre, ces deux potentiels rédox sont égaux et

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E_{I_3^-/I^-}$$

$$E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - \frac{0,0592}{2} \log \frac{[Fe^{2+}]^2}{[Fe^{3+}]^2} = E^0_{I_3^-/I^-} - \frac{0,0592}{2} \log \frac{[I^-]^3}{[I_3^-]}$$

Cette équation mène à

$$\begin{aligned} \frac{2(E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - E^0_{I_3^-/I^-})}{0,0592} &= \log \frac{[Fe^{2+}]^2}{[Fe^{3+}]^2} - \log \frac{[I^-]^3}{[I_3^-]} \\ &= \log \frac{[Fe^{2+}]^2}{[Fe^{3+}]^2} + \log \frac{[I_3^-]}{[I^-]^3} \\ &= \log \frac{[Fe^{2+}]^2[I_3^-]}{[Fe^{3+}]^2[I^-]^3} \end{aligned}$$

Notez que l'on a changé le signe du second terme logarithmique en inversant son argument. Par conséquent,

$$\log \frac{[Fe^{2+}]^2[I_3^-]}{[Fe^{3+}]^2[I^-]^3} = \frac{2(E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - E^0_{I_3^-/I^-})}{0,0592}$$

Notez que les termes de concentration sont à nouveau des *concentrations d'équilibre*, et donc

$$\log K = \frac{2(E^0_{Fe^{3+}/Fe} - E^0_{I_3^-/I^-})}{0,0592} = \frac{2(0,771 - 0,536)}{0,0592} = 7,94$$

$$K = 10^{7,94} = 8,7 \cdot 10^7$$

On a arrondi le résultat à deux chiffres significatifs parce que log K n'en contient lui-même que 2 (ceux qui se trouvent à la droite de la virgule).

ENCADRÉ 19-2

Expression générale pour calculer les constantes d'équilibre à partir des potentiels standard

Pour établir une expression générale pour calculer les constantes d'équilibre à partir des valeurs des potentiels standard, on considère que l'espèce $A_{réd}$ réagit avec l'espèce B_{ox} pour former les espèces A_{ox} et $B_{réd}$. Les deux réactions d'électrode sont

$$A_{ox} + ae^- \rightleftharpoons A_{réd}$$
$$B_{ox} + be^- \rightleftharpoons B_{réd}$$

On obtient une équation équilibrée de la réaction en multipliant la première équation par b et la deuxième par a pour obtenir

$$bA_{ox} + bae^- \rightleftharpoons bA_{réd}$$
$$aB_{ox} + abe^- \rightleftharpoons aB_{réd}$$

En soustrayant la première équation de la deuxième, on obtient l'équation équilibrée de la réaction rédox généralisée :

$$bA_{réd} + aB_{ox} \rightleftharpoons bA_{ox} + aB_{réd}$$

Lorsque le système est à l'équilibre, les deux potentiels d'électrode E_A et E_B sont numériquement identiques, donc

$$E_A = E_B$$

En remplaçant les potentiels de chaque couple à l'aide de l'équation de Nernst, on trouve que *à l'équilibre*

$$E^0_A - \frac{0{,}0592}{ab} \log \frac{[A_{réd}]^b}{[A_{ox}]^b} = E^0_B - \frac{0{,}0592}{ab} \log \frac{[B_{réd}]^a}{[B_{ox}]^a}$$

soit encore

$$E^0_B - E^0_A = \frac{0{,}0592}{ab} \log \frac{[A_{ox}]^b[B_{réd}]^a}{[A_{réd}]^b[B_{ox}]^b} = \frac{0{,}0592}{ab} \log K$$

Et finalement,

$$\log K = \frac{ab(E^0_B - E^0_A)}{0{,}0592} \qquad (19\text{-}10)$$

Notez que beaucoup de réactions sont beaucoup plus complexes que l'exemple ci-dessus puisqu'elles peuvent contenir H^+, OH^- ou d'autres espèces.

Notez que le produit ab est le nombre total d'électrons gagnés dans la réduction (et perdus dans l'oxydation) pour l'équation rédox équilibrée. Dès lors, si $a = b$, il n'est pas nécessaire de multiplier les demi-réactions par a et b. Si $a = b = n$, la constante d'équilibre est donnée par

$$\log K = \frac{n(E^0_B - E^0_A)}{0{,}0592}$$

EXEMPLE 19-10

Calculez la constante d'équilibre de la réaction

$$2MnO_4^- + 3Mn^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons 5MnO_2(s) + 4H^+$$

Solution

Dans l'appendice 5, on trouve

$$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightleftharpoons MnO_2(s) + 2H_2O \qquad E^0 = +1{,}695\ V$$

$$MnO_2(s) + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2H_2O \qquad E^0 = +1{,}23\ V$$

À nouveau, on multiplie tous les termes des deux équations par des nombres entiers pour que les nombres d'électrons échangés soient égaux. Lorsque le système est à l'équilibre.

$$E_{MnO_4^-/MnO_2} = E_{MnO_2/Mn^{2+}}$$

$$+1{,}695 - \frac{0{,}0592}{6} \log \frac{1}{[MnO_4^-]^2[H^+]^8} = +1{,}23 - \frac{0{,}0592}{6} \log \frac{[Mn^{2+}]^3}{[H^+]^{12}}$$

Après avoir inversé le terme logarithmique du membre de droite, on obtient

$$\frac{6(1{,}695 - 1{,}23)}{0{,}0592} = \log \frac{1}{[MnO_4^-]^2[H^+]^8} + \log \frac{[H^+]^{12}}{[Mn^{2+}]^3}$$

L'addition des deux termes logarithmiques donne

$$\frac{6(1{,}695 - 1{,}23)}{0{,}0592} = \log \frac{[H^+]^{12}}{[MnO_4^-]^2[Mn^{2+}]^3[H^+]^8}$$

$$47{,}1 = \log \frac{[H^+]^4}{[MnO_4^-]^2[Mn^{2+}]^3} = \log K$$

$$K = 10^{47{,}1} = 1 \cdot 10^{47}$$

Notez que le résultat final ne possède qu'un seul chiffre significatif.

Résumé de la feuille de calcul Dans le deuxième exercice du chapitre 10 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*, 2e éd., on calcule des potentiels de cellule et des constantes d'équilibre. On développe une feuille de calcul pour des réactions simples afin de calculer des potentiels de cellule complète et des constantes d'équilibre. La feuille calcule E_{gauche}, E_{droite}, $E_{cellule}$, $E^0_{cellule}$, log K et K.

19D CONSTRUCTION DES COURBES DE TITRAGE RÉDOX

Puisque la plupart des indicateurs rédox répondent à des variations du potentiel rédox, l'axe vertical des courbes de titrage d'oxydoréduction est généralement un potentiel d'électrode au lieu d'une des fonctions p utilisées pour les courbes de titrage de

complexation et de neutralisation. En effet, on a vu dans le chapitre 18 qu'il y a une relation logarithmique entre le potentiel d'électrode et la concentration de l'analyte ou du titrant ; il en résulte que les courbes de titrage rédox ressemblent aux courbes des autres types de titrage pour lesquelles on porte une fonction p en ordonnée.

19D-1 Les potentiels d'électrode au cours des titrages rédox

Considérez le titrage rédox de fer(II) par une solution étalon de cérium(IV). Cette réaction, dont l'équilibre est fortement déplacé vers la droite, est souvent utilisée pour doser le fer dans divers types d'échantillons. L'équation de titrage est

$$Fe^{2+} + Ce^{4+} \rightarrow Fe^{3+} + Ce^{3+}$$

Cette réaction est rapide, de sorte que le système est à l'équilibre à tout moment du titrage. Par conséquent, les potentiels rédox des deux demi-réactions restent toujours identiques (équation 19-6) et donc

$$E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E_{système}$$

où l'on appelle $E_{système}$ le **potentiel du système**. Si l'on ajoute un indicateur rédox à la solution, le rapport des concentrations de sa forme oxydée et de sa forme réduite doit prendre une valeur telle que son potentiel rédox, E_{In}, soit aussi égal au potentiel du système. En d'autres termes, on peut écrire

$$E_{In} = E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E_{système}$$

L'évolution du potentiel rédox du système se calcule facilement à partir des valeurs des potentiels standard. Dans la réaction considérée, la solution réalisée à chaque instant du titrage est traitée comme si elle constituait une partie de la pile hypothétique

$$ESH \parallel Ce^{4+}, Ce^{3+}, Fe^{3+}, Fe^{2+} \mid Pt$$

où ESH symbolise l'électrode standard à hydrogène. Le potentiel que prend l'électrode de platine par rapport à l'électrode standard à hydrogène est déterminé par les tendances du Fe^{3+} et du Ce^{4+} à capter des électrons, c'est-à-dire par les tendances qu'ont les deux demi-réactions suivantes à se produire :

$$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$$
$$Ce^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ce^{3+}$$

À l'équilibre, les rapports des concentrations des formes oxydées et réduites des deux espèces sont tels que leurs potentiels rédox sont égaux. Notez que ces rapports de concentrations varient continuellement tout au long du titrage, en relation avec les variations de $E_{système}$. Les points de fin de titrage sont décelés par le saut caractéristique de $E_{système}$ qui se produit au cours du titrage.

Puisque $E_{système} = E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$, on peut obtenir les valeurs d'une courbe de titrage en appliquant l'équation de Nernst *soit* pour la demi-réaction du Ce^{4+}, *soit* pour celle du Fe^{3+}. Toutefois, le choix de l'une ou l'autre demi-réaction dépend de l'avancement du titrage. Avant le point d'équivalence, les concentrations en Fe^{2+}, Fe^{3+} et Ce^{3+}

N'oubliez pas qu'*à l'équilibre chimique, les potentiels rédox de tous les systèmes sont identiques.* Cette règle générale s'applique aux réactions qui ont lieu aussi bien directement en solution qu'indirectement dans une cellule galvanique.

La plupart des points de fin de titrage d'oxydoréduction tirent profit de la variation rapide de $E_{système}$ qui se produit aux environs de l'équivalence chimique.

Avant le point d'équivalence, il est plus aisé de calculer $E_{système}$ en appliquant l'équation de Nernst à l'analyte. Après le point d'équivalence, on utilise l'équation de Nernst pour le titrant.

sont immédiatement accessibles à partir de données volumétriques et de la stœchiométrie de la réaction, alors qu'il faut utiliser la constante d'équilibre pour calculer la très petite quantité de Ce^{4+}. On obtient donc $E_{système}$ à partir du couple Fe^{3+}/Fe^{2+}. Par contre, au-delà du point d'équivalence, on peut calculer directement les concentrations en Ce^{3+}, Ce^{4+} et Fe^{3+} à partir des données volumétriques, alors que la concentration en ions Fe^{2+} est très faible et difficile à calculer. Dans cette région, le potentiel rédox du couple Ce^{4+}/Ce^{3+} est le plus facile à utiliser. Au point d'équivalence, la situation est encore autre : on peut calculer les concentrations en Fe^{3+} et Ce^{3+} à partir de la stœchiométrie, mais les concentrations en Fe^{2+} et Ce^{4+} sont très faibles et ne peuvent pas être déduites directement. Dans le paragraphe suivant, on donne une méthode de calcul du potentiel au point d'équivalence.

Le potentiel au point d'équivalence

Au point d'équivalence du titrage du Fe^{2+} par le Ce^{4+}, les concentrations en Fe^{2+} et Ce^{4+} sont très faibles et ne peuvent pas être déterminées de la stœchiométrie de la réaction. Heureusement, on peut facilement obtenir le potentiel du système parce que l'on connaît le rapport des concentrations des deux réactifs et des deux produits à l'équivalence chimique.

Le potentiel du système à l'équivalence, $E_{éq}$, doit simultanément vérifier les deux équations

$$E_{éq} = E^0_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} - \frac{0,0592}{1} \log \frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]}$$

et

$$E_{éq} = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - \frac{0,0592}{1} \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$$

L'addition de ces deux expressions donne

$$2E_{éq} = E^0_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} + E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - \frac{0,0592}{1} \log \frac{[Ce^{3+}][Fe^{2+}]}{[Ce^{4+}][Fe^{3+}]} \qquad (19\text{-}11)$$

Le rapport des concentrations $\frac{[Ce^{3+}][Fe^{2+}]}{[Ce^{4+}][Fe^{3+}]}$ dans l'équation 19-11 *n'est pas* le rapport habituel des concentrations des produits et des réactifs qui apparaît dans l'expression de la constante d'équilibre.

La définition du point d'équivalence implique que

$$[Fe^{3+}] = [Ce^{3+}]$$

$$[Fe^{2+}] = [Ce^{4+}]$$

Lorsqu'on introduit ces deux égalités dans l'équation 19-11, le quotient des concentrations vaut 1 et le terme logarithmique est donc égal à zéro :

$$2E_{éq} = E^0_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} + E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - \frac{0,0592}{1} \log \frac{[Ce^{3+}]\,[Fe^{2+}]}{[Ce^{4+}]\,[Fe^{3+}]} = E^0_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} + E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$$

$$E_{éq} = \frac{E^0_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} + E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}}{2} \qquad (19\text{-}12)$$

L'exemple 19-11 illustre la manière de calculer le potentiel du point d'équivalence pour une réaction plus complexe.

EXEMPLE 19-11

Établissez l'expression du potentiel du point d'équivalence atteint lors du titrage de U^{4+} 0,0500 M par Ce^{4+} 0,1000 M, les deux solutions étant 1,0 M en H_2SO_4.

$$U^{4+} + 2Ce^{4+} + 2H_2O \rightarrow UO_2^{2+} + 2Ce^{3+} + 4H^+$$

Solution

Dans l'appendice 5, on trouve

$$UO_2^{2+} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons U^{4+} + 2H_2O \qquad E^0 = +0{,}334 \text{ V}$$

$$Ce^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ce^{3+} \qquad E^{0\prime} = +1{,}44 \text{ V}$$

La valeur de $E^{0\prime}$ est le potentiel conditionnel du couple Ce^{4+}/Ce^{3+} dans H_2SO_4 1,0 M.

En procédant comme pour le calcul du point d'équivalence de Ce^{4+} par Fe^{2+}, on écrit

$$E_{\text{éq}} = E^0_{UO_2^{2+}/U^{4+}} - \frac{0{,}0592}{2} \log \frac{[U^{4+}]}{[UO_2^{2+}][H^+]^4}$$

$$E_{\text{éq}} = E^{0\prime}_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} - \frac{0{,}0592}{1} \log \frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]}$$

Avant de combiner les termes logarithmiques, on multiplie la première équation par 2, donc

$$2E_{\text{éq}} = 2E^0_{UO_2^{2+}/U^{4+}} - 0{,}0592 \log \frac{[U^{4+}]}{[UO_2^{2+}][H^+]^4}$$

L'addition de cette équation à la précédente conduit à

$$3E_{\text{éq}} = 2E^0_{UO_2^{2+}/U^{4+}} + E^{0\prime}_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} - 0{,}0592 \log \frac{[U^{4+}][Ce^{3+}]}{[UO_2^{2+}][Ce^{4+}][H^+]^4}$$

Par ailleurs, à l'équivalence

$$[U^{4+}] = [Ce^{4+}]/2$$

et

$$[UO_2^{2+}] = [Ce^{3+}]/2$$

En portant ces valeurs dans l'équation précédente, on obtient

$$E_{\text{éq}} = \frac{2E^0_{UO_2^{2+}/U^{4+}} + E^{0\prime}_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}}{3} - \frac{0{,}0592}{3} \log \frac{2[Ce^{4+}][Ce^{3+}]}{2[Ce^{3+}][Ce^{4+}][H^+]^4}$$

$$= \frac{2E^0_{UO_2^{2+}/U^{4+}} + E^{0\prime}_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}}{3} - \frac{0{,}0592}{3} \log \frac{1}{[H^+]^4}$$

Comme on peut s'y attendre, le potentiel du point d'équivalence dépend du pH.

19D-2 La courbe de titrage

Considérez le titrage de 50,00 mL de Fe^{2+} 0,0500 M par Ce^{4+} 0,1000 M dans un milieu qui reste 1,0 M en H_2SO_4 pendant tout le titrage. Les valeurs des potentiels conditionnels des deux demi-réactions sont données dans l'appendice 5 :

$$Ce^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ce^{3+} \qquad E^{0\prime} = +1{,}44 \text{ V } (H_2SO_4\ 1\ M)$$

$$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+} \qquad E^{0\prime} = +0{,}68 \text{ V } (H_2SO_4\ 1\ M)$$

Potentiel initial

Au début, la solution ne contient pas de cérium. Selon toute vraisemblance, il s'y trouve une quantité très faible mais inconnue de Fe^{3+} résultant de l'oxydation du Fe^{2+} par l'oxygène de l'air. En tout cas, on manque des données requises pour pouvoir calculer un potentiel initial fiable.

Potentiel après addition de 5,00 mL de cérium(IV)

Rappelez-vous que l'équation de cette réaction est

$$Fe^{2+} + Ce^{4+} \rightarrow Fe^{3+} + Ce^{3+}$$

Lorsqu'on ajoute du titrant, il se forme du Fe^{3+} et du Ce^{3+}, et la solution contient des concentrations appréciables et aisément calculables des trois espèces Fe^{2+}, Fe^{3+} et Ce^{3+} ; la concentration de la quatrième espèce, Ce^{4+}, est extrêmement faible. C'est pourquoi il est plus facile d'utiliser les concentrations en Fe^{2+} et Fe^{3+} pour calculer le potentiel rédox du système.

La concentration d'équilibre en Fe^{3+} est égale à sa concentration analytique moins la concentration d'équilibre du Ce^{4+} qui n'a pas réagi :

$$[Fe^{3+}] = \frac{5{,}00 \times 0{,}1000}{50{,}00 + 5{,}00} - [Ce^{4+}] = \frac{0{,}500 \text{ mmol}}{55{,}00 \text{ mL}} - [Ce^{4+}]$$

$$= \frac{0{,}500}{55{,}00}\text{ M} - \left[Ce^{4+}\right]$$

De la même manière, la concentration en Fe^{2+} est donnée par sa molarité plus la concentration d'équilibre du Ce^{4+} qui n'a pas réagi :

$$[Fe^{3+}] = \frac{50{,}00 \times 0{,}0500 - 5{,}00 \times 0{,}1000}{50{,}00 + 5{,}00} + [Ce^{4+}] = \frac{2{,}00 \text{ mmol}}{55{,}00 \text{ mL}} + [Ce^{4+}]$$

$$= \frac{2{,}00}{55{,}00}\text{ M} - [Ce^{4+}]$$

En toute rigueur, la quantité $[Ce^{4+}]$ est égale à la concentration du Fe^{2+} *qui n'a pas réagi* avec Ce^{4+}. Dès lors, $[Fe^{3+}]$ doit être diminué de cette quantité et $[Fe^{2+}]$ doit en être augmenté. Toutefois, $[Ce^{4+}]$ est généralement tellement petit qu'on peut négliger ces deux corrections.

En général, les réactions utilisées dans les titrages rédox sont suffisamment complètes pour que la concentration d'équilibre d'une espèce ($[Ce^{4+}]$ dans ce cas) soit négligeable par rapport à celles des autres espèces présentes dans la solution. Dès lors, les deux équations précédentes se simplifient en

$$[Fe^{3+}] = \frac{0{,}500}{55{,}00}\text{ M} \quad \text{et} \quad [Fe^{2+}] = \frac{2{,}00}{55{,}00}\text{ M}$$

En insérant ces valeurs dans l'équation de Nernst, on obtient

$$E_{\text{système}} = +0{,}68 - 0{,}0592 \log \frac{2{,}00 \,/\, \cancel{55{,}00}}{0{,}500 \,/\, \cancel{55{,}00}} = +0{,}64 \text{ V}$$

TABLEAU 19-2

Comparaison entre deux titrages effectués avec Ce^{4+} 0,1000 M

Volume de réactif/mL	Potentiel rédox* par rapport à l'ESH/V: 50,00 mL de Fe^{2+} 0,05000 M		50,00 mL de U^{4+} 0,02500 M
5,00	+ 0,64		+ 0,316
15,00	+ 0,69		+ 0,339
20,00	+ 0,72		+ 0,352
24,00	+ 0,76		+ 0,375
24,90	+ 0,82		+ 0,405
25,00	**+ 1,06**	← **Point d'équivalence** →	**+ 0,703**
25,10	+ 1,30		+ 1,30
26,00	+ 1,36		+ 1,36
30,00	+ 1,40		+ 1,40

* La concentration en H_2SO_4 est telle que $[H^+]$ vaut toujours 1,0 M.

Notez que les volumes présents au numérateur et au dénominateur se simplifient, et que le potentiel est donc indépendant de la dilution. Cette indépendance persiste jusqu'à ce que la solution devienne si diluée que les deux approximations faites dans le calcul cessent d'être valables.

Il est utile de souligner une fois de plus que l'application de l'équation de Nernst au système Ce^{4+}/Ce^{3+} conduirait à la même valeur de $E_{système}$, mais pour cela, il faudrait en plus calculer $[Ce^{4+}]$ à l'aide de la constante d'équilibre de la réaction.

On peut obtenir de la même manière les potentiels supplémentaires nécessaires pour établir le graphique détaillé de la courbe de titrage avant le point d'équivalence. Ces valeurs sont données dans le **tableau 19-2**. Vous pouvez en vérifier quelques-unes.

Potentiel au point d'équivalence

En remplaçant les deux potentiels conditionnels par leurs valeurs dans l'équation 19-12, on a

$$E_{éq} = \frac{E^{0'}_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} + E^{0'}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}}{2} = \frac{1,44 + 0,68}{2} = +1,06\ \text{V}$$

Potentiel après addition de 25,10 mL de cérium(IV)

Les concentrations molaires de Ce^{3+}, Ce^{4+} et Fe^{3+} se calculent facilement à ce point, à l'inverse de celle de Fe^{2+} dont la concentration est devenue très faible. C'est pourquoi les calculs de $E_{système}$ sont basés sur la demi-réaction du couple Ce^{4+}/Ce^{3+}. Les concentrations des deux ions Ce^{3+} et Ce^{4+} valent

$$[Ce^{3+}] = \frac{25,00 \times 0,1000}{75,10} - [Fe^{2+}] \approx \frac{2,500}{75,10}\ \text{M}$$

$$[Ce^{4+}] = \frac{25,10 \times 0,1000 - 50,00 \times 0,0500}{75,10} + [Fe^{2+}] \approx \frac{0,010}{75,10}\ \text{M}$$

En portant ces deux valeurs dans l'équation de Nernst du couple Ce^{4+}/Ce^{3+}, on obtient

$$E = +\,1,44 - 0,0592 \log \frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]} = +\,1,44 - 0,0592 \log \frac{2,500\ /\ \cancel{75,10}}{0,010\ /\ \cancel{75,10}} = +\,1,30\ \text{V}$$

Contrairement aux courbes de titrage présentées précédemment, les courbes d'oxydoréduction sont *indépendantes* de la concentration des réactifs sauf aux fortes dilutions.

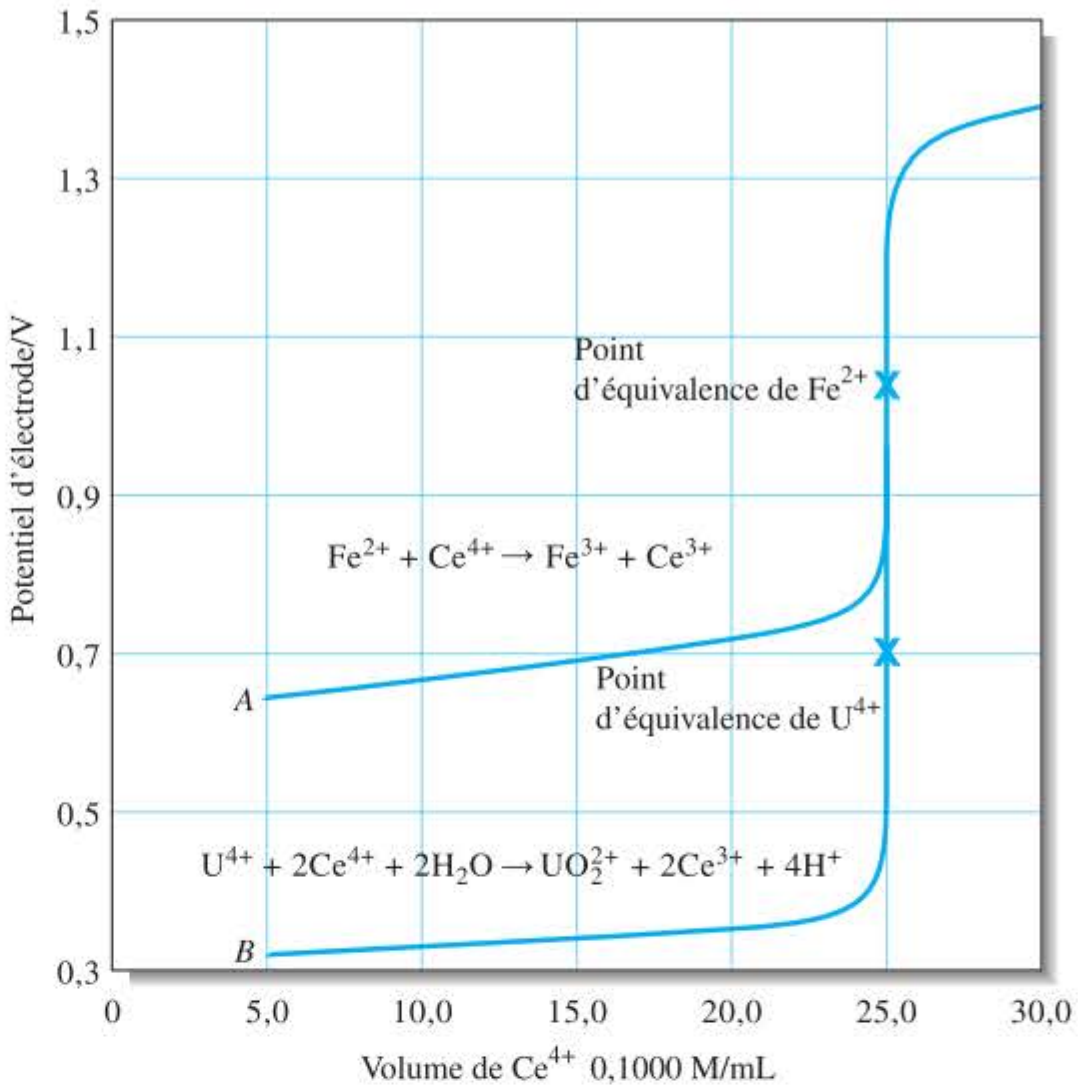


Figure 19-3 Courbes de titrage par Ce^{4+} 0,1000 M. *A* : Titrage de 50,00 mL de Fe^{2+} 0,05000 M. *B* : Titrage de 50,00 mL de U^{4+} 0,02500 M.

Les autres potentiels figurant dans le tableau 19-2 au delà du point d'équivalence ont été calculés de la même manière.

La courbe de titrage de Fe^{2+} par Ce^{4+} est la courbe *A* de la **figure 19-3**. Ce graphique ressemble très fort aux courbes obtenues pour les titrages par neutralisation, par précipitation et par complexation, avec un point d'équivalence signalé par une variation rapide de la fonction portée en ordonnée. Le titrage de Fe^{2+} 0,00500 M par Ce^{4+} 0,01000 M donnerait une courbe pratiquement identique, puisque les potentiels rédox du système sont indépendants de la dilution. Dans la **figure 19-4**, on montre une feuille de calcul pour $E_{système}$ en fonction du volume de Ce^{4+} ajouté.

Pourquoi est-il impossible de calculer le potentiel du système avant l'addition de titrant ?

Les données de la troisième colonne du tableau 19-2 sont utilisées pour tracer la courbe *B* de la figure 19-3. Les courbes *A* et *B* de cette figure coïncident pour des volumes plus grands que 25,00 mL parce que les concentrations des espèces Ce^{4+} et Ce^{3+} sont identiques dans cette région. Notez également que la courbe du Fe^{2+} est symétrique par rapport au point d'équivalence, alors que celle U^{4+} ne l'est pas. En général, les courbes de titrage rédox ne sont symétriques que lorsque l'analyte et le titrant réagissent dans un rapport unitaire (1 : 1, 2 : 2, etc.).

Les courbes de titrage rédox ne sont symétriques que si les réactifs se combinent dans un rapport unitaire.

EXEMPLE 19-12

Calculez la courbe de titrage de 50,00 mL de U^{4+} 0,02500 M par Ce^{4+} 0,1000 M en admettant que la concentration en H_2SO_4 reste fixée à 1,0 M pendant tout le titrage. Par souci de simplicité, on admettra que $[H^+]$ se maintient aussi à 1,0 M.

Solution

La réaction analytique est

$$U^{4+} + 2Ce^{4+} + 2H_2O \rightarrow UO_2^{2+} + 2Ce^{3+} + 4H^+$$

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
1	**Feuille de calcul pour le titrage de 50,00 mL de Fe^{2+} 0,0500 M par Ce^{4+} 0,1000 M**								
2	Conc. initiale en Fe^{2+} /M	0,0500	$E^{0'}_{Fe}$ /V	0,68					
3	Volume de Fe^{2+} /mL	50,00	$E^{0'}_{Ce}$ /V	1,44					
4	Conc. en Ce^{4+} /M	0,1000							
5									
6	**Volume de Ce^{4+} /mL**	**[Fe^{3+}]**	**[Fe^{2+}]**	**[Ce^{3+}]**	**[Ce^{4+}]**	$E_{système}$ /V			
7	5,00	0,009091	0,036364			0,64			
8	10,00	0,016667	0,025000			0,67			
9	15,00	0,023077	0,015385			0,69			
10	20,00	0,028571	0,007143			0,72			
11	24,00	0,032432	0,001351			0,76			
12	24,90	0,033244	0,000134			0,82			
13	25,00					1,06			
14	25,10			0,033289	0,000133	1,30			
15	26,00			0,032895	0,001316	1,36			
16	30,00			0,031250	0,006250	1,40			
17	35,00			0,029412	0,011765	1,42			
18	40,00			0,027778	0,016667	1,43			
19									
20	**Documentation**								
21	Cellule B7=A7*$B$4/($B$3+A7)			Cellule D14=$B$2*$B$3/($B$3+A14)					
22	Cellule C7=($B$2*$B$3-$B$4*A7)/($B$3+A7)			Cellule E14=(A14*$B$4-$B$2*$B$3)/($B$3+A14)					
23	Cellule F7=$D$2-0,0592*LOG10(C7/B7)			Cellule F14=$D$3-0,0592*LOG10(D14/E14)					
24	Cellule F13=(D+$D$3)/2								

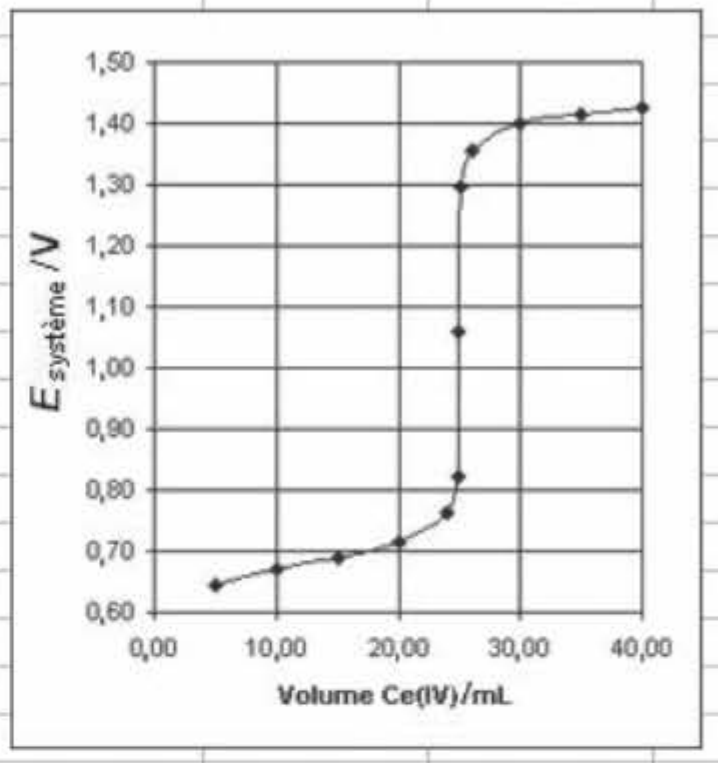


Figure 19-4 Feuille de calcul et graphique pour le titrage de 50,00 mL de Fe^{2+} 0,0500 M par Ce^{4+} 0,1000 M. Avant le point d'équivalence, on calcule le potentiel du système à l'aide des concentrations en Fe^{2+} et Fe^{3+}. Après le point d'équivalence, on utilise les concentrations en Ce^{4+} et Ce^{3+} dans l'équation de Nernst. La concentration en Fe^{3+} dans la cellule B7 se calcule à partir du nombre de millimoles de Ce^{4+} ajoutées, divisé par le volume total de solution. La formule utilisée pour le premier volume se trouve dans la cellule A21 de la documentation. Dans la cellule C7, on calcule [Fe^{2+}] à partir du nombre initial de millimoles de Fe^{2+}, moins le nombre de millimoles de Fe^{3+} formées, divisé par le volume total de solution. La cellule A22 de la documentation donne la formule pour un volume de 5,00 mL. Le potentiel du système avant le point d'équivalence se calcule dans les cellules F7:F12 en utilisant l'équation de Nernst qui est exprimée pour le premier volume par la formule montrée dans la cellule A23 de la documentation. Dans la cellule F13, on calcule le potentiel du point d'équivalence en faisant la moyenne des deux potentiels conditionnels, comme le montre la formule de la cellule A24 de la documentation. Après le point d'équivalence, on calcule la concentration en Ce^{3+} (cellule D14) à partir du nombre initial de millimoles de Fe^{2+} divisé par le volume total de solution, comme on le montre pour un volume de 25,10 mL dans la cellule D21 de la documentation. On trouve la concentration en Ce^{4+} (cellule E14) à partir du nombre total de millimoles de Ce^{4+} ajoutées, moins le nombre initial de millimoles de Fe^{2+}, divisé par le volume total de solution, comme on le montre dans la cellule D22 de la documentation. Dans la cellule F14, on trouve le potentiel du système à l'aide de l'équation de Nernst, comme on le montre dans la cellule D23 de la documentation. La courbe de titrage résultante est représentée sur le graphique.

et dans l'appendice 5, on trouve

$$Ce^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ce^{3+} \qquad E^{0\prime} = +1{,}44\ \text{V}$$

$$UO_2^{2+} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons U^{4+} + 2H_2O \qquad E^0 = +0{,}334\ \text{V}$$

Potentiel après addition de 5,00 mL de Ce^{4+}

$$\text{quantité initiale de } U^{4+} = 50{,}00\ \cancel{\text{ml } U^{4+}} \times 0{,}02500\ \frac{\text{mmol } U^{4+}}{\cancel{\text{ml } U^{4+}}}$$

$$= 1{,}250\ \text{mmol } U^{4+}$$

$$\text{quantité de } Ce^{4+} \text{ ajouté} = 5{,}00 \text{ ml } Ce^{4+} \times 0{,}1000 \frac{\text{mmol } Ce^{4+}}{\text{mL } Ce^{4+}}$$

$$= 0{,}5000 \text{ mmol } Ce^{4+}$$

$$\text{quantité de } UO_2^{2+} \text{ formé} = 0{,}5000 \text{ mmol } Ce^{4+} \times \frac{1 \text{ mmol } UO_2^{2+}}{2 \text{ mmol } Ce^{4+}}$$

$$= 0{,}2500 \text{ mmol } UO_2^{2+}$$

$$\text{quantité de } U^{4+} \text{ restant} = 1{,}250 \text{ mmol } U^{4+} - 0{,}2500 \text{ mmol } UO_2^{2+} \times \frac{1 \text{ mmol } U^{4+}}{\text{mmol } UO_2^{2+}}$$

$$= 1{,}000 \text{ mmol } U^{4+}$$

$$\text{volume total de solution} = (50{,}00 + 5{,}00) \text{ mL} = 55{,}00 \text{ mL}$$

$$\text{concentration de } U^{4+} \text{ restant} = \frac{1{,}000 \text{ mmol } U^{4+}}{55{,}00 \text{ mL}}$$

$$\text{concentration de } UO_2^{2+} \text{ formé} = \frac{0{,}5000 \text{ mmol } Ce^{4+} \times \frac{1 \text{ mmol } UO_2^{2+}}{2 \text{ mmol } Ce^{4+}}}{55{,}00 \text{ mL}}$$

$$= \frac{0{,}2500 \text{ mmol } UO_2^{2+}}{55{,}00 \text{ mL}}$$

En appliquant l'équation de Nernst au couple UO_2^{2+}/U^{4+}, on obtient

$$E = +0{,}334 - \frac{0{,}0592}{2} \log \frac{[U^{4+}]}{[UO_2^{2+}][H^+]^4}$$

$$= +0{,}334 - \frac{0{,}0592}{2} \log \frac{[U^{4+}]}{[UO_2^{2+}](1{,}00)^4}$$

En remplaçant $[U^{4+}]$ et $[UO_2^{2+}]$ par leurs valeurs, on obtient

$$E = +0{,}334 - \frac{0{,}0592}{2} \log \frac{1{,}00 \text{ mmol } U^{4+} / 55{,}00 \text{ mL}}{0{,}2500 \text{ mmol } UO_2^{2+} / 55{,}00 \text{ mL}}$$

$$= +0{,}316 \text{ V}$$

D'autres valeurs de potentiel, calculées de la même manière, sont données dans la troisième colonne du tableau 19-2.

Potentiel au point d'équivalence

En suivant la procédure appliquée dans l'exemple 19-11, on obtient

$$E_{éq} = \frac{2E^0_{UO_2^{2+}/U^{4+}} + E^{0'}_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}}{3} - \frac{0{,}0592}{3} \log \frac{1}{[H^+]^4}$$

En remplaçant par les valeurs numériques, on a

$$E_{éq} = \frac{2 \times 0{,}334 + 1{,}44}{3} - \frac{0{,}0592}{3} \log \frac{1}{(1{,}00)^4} = \frac{2 \times 0{,}334 + 1{,}44}{3} = +0{,}703 \text{ V}$$

Potentiel après addition de 25,10 mL de Ce^{4+}

$$\text{volume total de solution} = 75{,}10 \text{ mL}$$

$$\text{quantité initiale de } U^{4+} = 50{,}00 \text{ mL } U^{4+} \times 0{,}02500 \frac{\text{mmol } U^{4+}}{\text{mL } U^{4+}}$$

$$= 1{,}250 \text{ mmol } U^{4+}$$

$$\text{quantité de } Ce^{4+} \text{ ajouté} = 25{,}10 \text{ mL } Ce^{4+} \times 0{,}1000 \frac{\text{mmol } Ce^{4+}}{\text{mL } Ce^{4+}}$$

$$= 2{,}510 \text{ mmol } Ce^{4+}$$

$$\text{concentration de } Ce^{3+} \text{ formé} = \frac{1{,}250 \text{ mmol } U^{4+} \times \dfrac{2 \text{ mmol } Ce^{3+}}{\text{mmol } U^{4+}}}{75{,}10 \text{ mL}}$$

concentration de Ce^{4+} restant

$$= \frac{2{,}510 \text{ mmol } Ce^{4+} - 2{,}500 \text{ mmol } Ce^{3+} \times \dfrac{1 \text{ mmol } Ce^{4+}}{\text{mmol } Ce^{3+}}}{75{,}10 \text{ mL}}$$

En portant ces valeurs dans l'expression du potentiel conditionnel, on obtient

$$E = +1{,}44 - 0{,}0592 \log \frac{2{,}500 / 75{,}10}{0{,}010 / 75{,}10} = +1{,}30 \text{ V}$$

Le tableau 19-2 contient d'autres valeurs au-delà de l'équivalence, obtenues de la même manière.

ENCADRÉ 19-3

Approche de l'équation directrice inverse pour les courbes de titrage rédox

Valeurs de α des espèces rédox

Les valeurs de α que l'on a utilisées pour les équilibres acido-basiques et de complexation peuvent aussi être employées pour les équilibres rédox. Pour calculer les valeurs de α des rédox, il faut déduire de l'équation de Nernst le rapport des concentrations des espèces réduite et oxydée. On utilise une approche semblable à celle de de Levie.[2] Puisque

$$E = E^0 - \frac{2{,}303RT}{nF} \log \frac{[\text{R}]}{[\text{O}]}$$

[2] R. de Levie, *J. Electroanal Chem.*, **1992**, *323*, 347-355. **DOI:** 10.1016/0022-0728(92)80022-V.

on peut écrire

$$\frac{[R]}{[O]} = 10^{-\frac{nF(E-E^0)}{2{,}303RT}} = 10^{-nf(E-E^0)}$$

où, à 25°C,

$$f = \frac{F}{2{,}303RT} = \frac{1}{0{,}0592}$$

On calcule maintenant les fractions α de la somme [R] + [O] de la manière suivante :

$$\alpha_R = \frac{[R]}{[R] + [O]} = \frac{[R]/[O]}{[R]/[O] + 1} = \frac{10^{-nf(E-E^0)}}{10^{-nf(E-E^0)} + 1}$$

Comme exercice, on peut montrer que

$$\alpha_R = \frac{1}{10^{-nf(E^0-E)} + 1}$$

et que

$$\alpha_O = 1 - \alpha_R = \frac{1}{10^{-nf(E-E^0)} + 1}$$

De plus, on peut remanier les équations comme suit :

$$\alpha_R = \frac{10^{-nfE}}{10^{-nfE} + 10^{-nfE^0}} \qquad \alpha_O = \frac{10^{-nfE^0}}{10^{-nfE} + 10^{-nfE^0}}$$

On exprime les valeurs de α de cette manière afin qu'elles se présentent sous la même forme que pour un acide faible monoprotique (présenté dans le chapitre 14).

$$\alpha_0 = \frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+] + K_a} \qquad \alpha_1 = \frac{K_a}{[H_3O^+] + K_a}$$

ou encore,

$$\alpha_0 = \frac{10^{-pH}}{10^{-pH} + 10^{-pK_a}} \qquad \alpha_1 = \frac{10^{-pK_a}}{10^{-pH} + 10^{-pK_a}}$$

Notez les formes très similaires des expressions de α pour les espèces rédox et les acides faibles monoprotiques. Le terme 10^{-nfE} dans l'équation rédox est analogue à 10^{-pH} dans l'équation acido-basique, et le terme 10^{-nfE^0} est analogue à 10^{-pK_a}. Ces analogies sont encore plus apparentes lorsqu'on porte en graphique α_O et α_R en fonction de E de la même manière qu'on a porté α_0 et α_1 en fonction du pH. Notez que l'on n'obtient ces expressions relativement simples que pour les α rédox dont les demi-réactions ont une stœchiométrie 1:1. Pour d'autres stœchiométries que nous ne considérerons pas ici, les expressions deviennent considérablement plus complexes. Pour des cas simples, ces équations fournissent une bonne manière de visualiser la chimie rédox et de calculer les données pour un titrage rédox. Si l'on possède les valeurs des potentiels formels dans un milieu de force ionique constante, on peut utiliser les valeurs de $E^{0\prime}$ au lieu des valeurs de E^0 dans les expressions de α.

Voyons à présent en graphique la dépendance des valeurs de α rédox en fonction du potentiel E pour les couples Fe^{3+}/Fe^{2+} et Ce^{4+}/Ce^{3+} dans H_2SO_4 1 M dont on connaît les potentiels formels. Pour ces deux couples, les expressions de α sont données par

$$\alpha_{Fe^{2+}} = \frac{10^{-fE}}{10^{-fE} + 10^{-fE^{0'}_{Fe}}} \qquad \alpha_{Fe^{3+}} = \frac{10^{-fE^{0'}_{Fe}}}{10^{-fE} + 10^{-fE^{0'}_{Fe}}}$$

$$\alpha_{Ce^{3+}} = \frac{10^{-fE}}{10^{-fE} + 10^{-fE^{0'}_{Ce}}} \qquad \alpha_{Ce^{4+}} = \frac{10^{-fE^{0'}_{Ce}}}{10^{-fE} + 10^{-fE^{0'}_{Ce}}}$$

Notez que la *seule* différence dans les expressions des deux ensembles de valeurs de α est la valeur différente des potentiels formels, $E^{0'}_{Fe} = 0{,}68$ V et $E^{0'}_{Ce} = 1{,}44$ V dans H_2SO_4 1 M. L'effet de cette différence apparaît sur les graphiques de α. Comme $n = 1$ pour les deux couples, il n'apparaît pas dans ces équations de α.

La **figure 19E-2** montre le graphique des valeurs de α pour des potentiels compris entre 0,50 et 1,75 V, de 0,05 en 0,05 V. Les formes des graphiques de α sont identiques à celles des systèmes acido-basiques (traités dans les chapitres 14 et 15), comme on pouvait s'y attendre d'après la forme analogue des expressions.

Il faut souligner que l'on a calculé le potentiel d'électrode pour un système rédox en termes de concentrations plutôt que l'inverse. Cependant, de même que le pH est la variable indépendante dans les calculs de α pour les systèmes acido-basiques, le potentiel est la variable indépendante pour les calculs rédox. Il est beaucoup plus facile de calculer α pour une série de valeurs de potentiel que de résoudre les expressions du potentiel pour des valeurs de α données.

Approche de l'équation directrice inverse

En chaque point du titrage, les concentrations en Fe^{3+} et en Ce^{3+} sont égales en raison de la stœchiométrie. Soit

$$[Fe^{3+}] = [Ce^{3+}]$$

À partir des valeurs de α et des concentrations et volumes des réactifs, on peut écrire

$$\alpha_{Fe^{3+}} \frac{V_{Fe}c_{Fe}}{V_{Fe} + V_{Ce}} = \alpha_{Ce^{3+}} \frac{V_{Ce}c_{Ce}}{V_{Fe} + V_{Ce}}$$

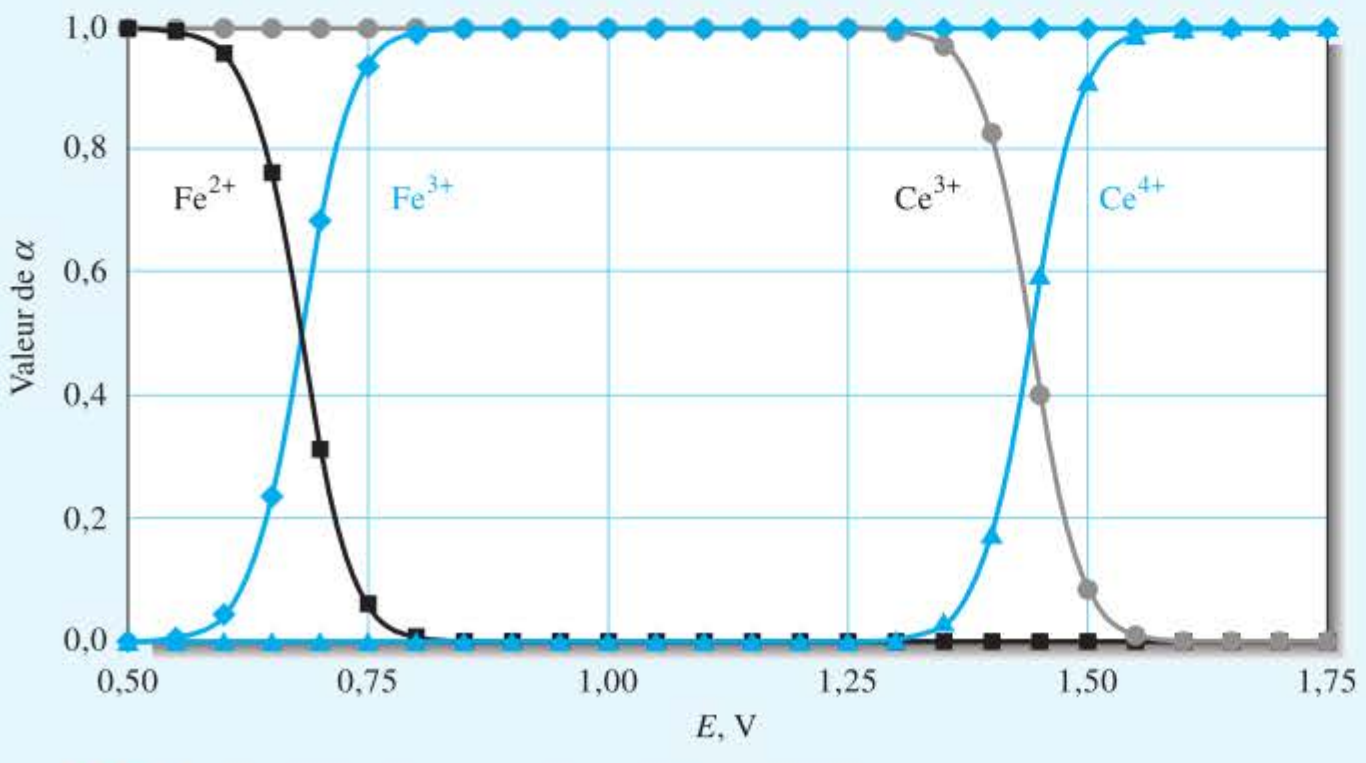


Figure 19E-2 Graphique de α pour le système Fe^{2+}/Ce^{4+}.

où V_{Fe} et c_{Fe} sont respectivement le volume et la concentration de départ de Fe^{2+}, et V_{Ce} et c_{Ce} sont le volume et la concentration du titrant. En multipliant les deux membres de l'équation par $(V_{Fe} + V_{Ce})$ et en les divisant par $V_{Fe}V_{Ce}\alpha_{Ce^{3+}}$, on trouve que

$$\alpha_{Fe^{3+}}\left(\frac{V_{Fe}c_{Fe}}{V_{Fe}+V_{Ce}}\right)\left(\frac{V_{Fe}+V_{Ce}}{V_{Fe}c_{Fe}\,\alpha_{Ce^{3+}}}\right)=\alpha_{Ce^{3+}}\left(\frac{V_{Ce}c_{Ce}}{V_{Fe}+V_{Ce}}\right)\left(\frac{V_{Fe}+V_{Ce}}{V_{Fe}c_{Fe}\,\alpha_{Ce^{3+}}}\right)$$

et

$$\Phi=\frac{V_{Ce}c_{Ce}}{V_{Fe}c_{Fe}}=\frac{\alpha_{Fe^{3+}}}{\alpha_{Ce^{3+}}}$$

où Φ est l'avancement du titrage (la fraction titrée). On combine ensuite avec les expressions des valeurs de α dérivées précédemment et on obtient

$$\Phi=\frac{\alpha_{Fe^{3+}}}{\alpha_{Ce^{3+}}}=\frac{1+10^{-f(E^{0\prime}_{Ce}-E)}}{1+10^{-f(E-E^{0\prime}_{Fe})}}$$

où E est à présent le potentiel du système. On remplace alors les valeurs de E dans cette équation de 0,50 à 1,40 V par incréments de 0,05 V afin de calculer Φ et on porte en graphique les valeurs obtenues, comme le montre la **figure 19E-3**. On a ajouté un point supplémentaire à 1,42 V, car la valeur de 1,45 V a donné une valeur de Φ de plus de 2. Comparez ce graphique avec la figure 19-4 qui a été obtenue à l'aide de l'approche stœchiométrique traditionnelle.

À ce stade, notez que certaines expressions de titrage rédox sont plus complexes que celles présentées pour une situation de base 1:1. Pour étudier l'approche de l'équation directrice de titrages rédox qui dépendent du pH ou d'autres situations, on consultera l'article de de Levie.[2] On trouvera le détail des calculs pour les deux graphiques de cet encadré dans le chapitre 10 de *Applications of Microsoft ® Excel in Analytical Chemistry*, 2e éd.

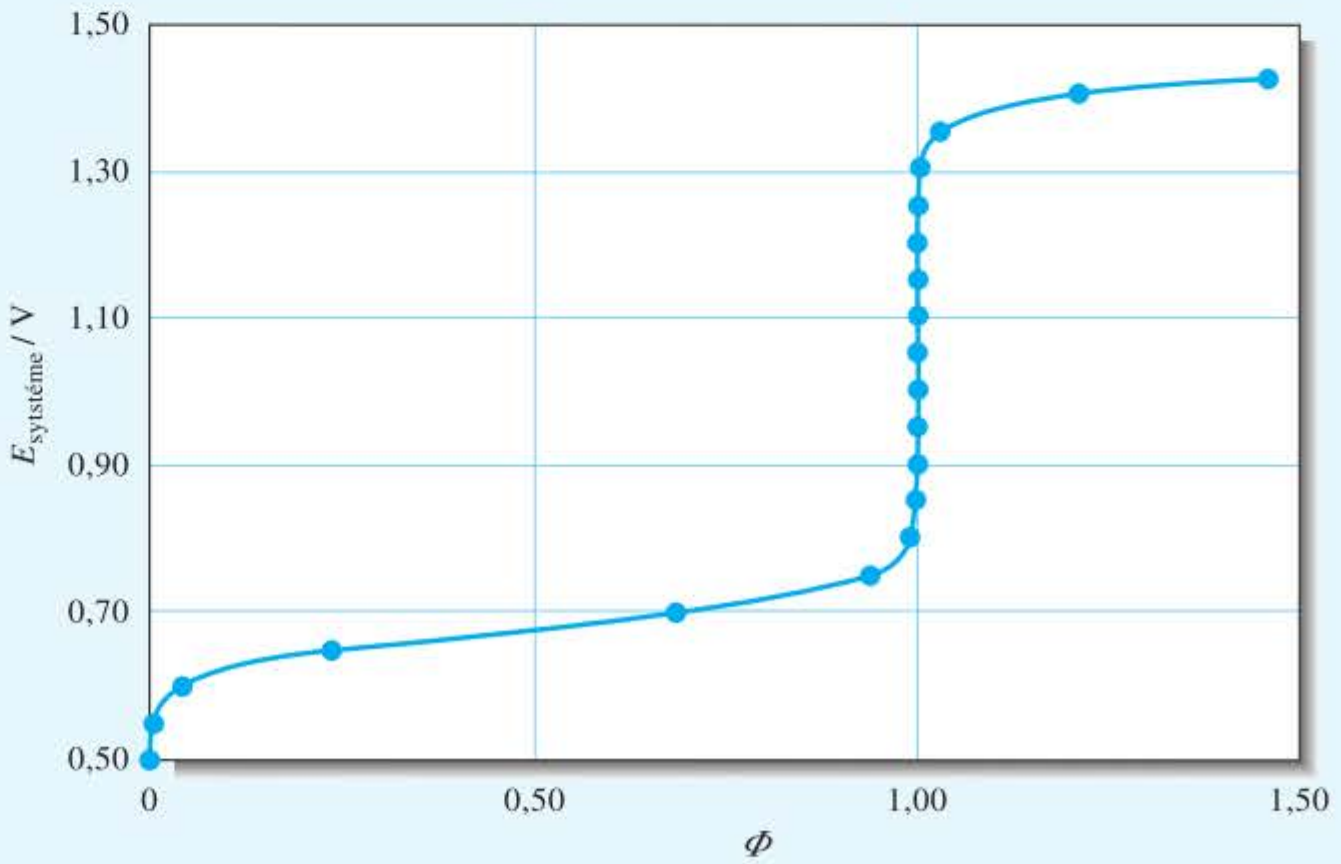


Figure 19E-3 Courbe de titrage calculée par l'approche de l'équation directrice inverse. L'avancement du titrage Φ est calculé pour diverses valeurs du potentiel du système $E_{système}$, mais le graphique représente $E_{système}$ en fonction de Φ.

19D-3 Effet des variables sur les courbes de titrage d'oxydoréduction

Dans les chapitres précédents, on a étudié l'effet des concentrations en réactifs et celui de la constante d'équilibre de la réaction sur les courbes de titrage. Dans ce paragraphe, on décrit l'effet de ces variables sur les courbes de titrage d'oxydoréduction.

Concentration des réactifs

Comme on vient de le voir, dans un titrage rédox, le potentiel $E_{\text{système}}$ est généralement indépendant de la dilution.* Par conséquent, les courbes de titrage pour les réactions d'oxydoréduction sont également indépendantes des concentrations de l'analyte et du réactif. Ce comportement diffère donc de celui que présentent les autres types de courbes de titrage.

Constante d'équilibre de la réaction

Le saut de potentiel dans la région du point d'équivalence d'un titrage rédox est d'autant plus grand que la constante d'équilibre de la réaction est importante. Cet effet est illustré par les deux courbes de la figure 19-3. La constante d'équilibre de la réaction de Ce^{4+} avec Fe^{2+} vaut $7 \cdot 10^{12}$, alors qu'avec U^{4+} elle vaut $2 \cdot 10^{37}$. L'effet de la constante d'équilibre est également illustré sur la **figure 19-5**, qui montre les courbes de titrage d'un réducteur hypothétique qui a un potentiel rédox standard de + 0,20 V par plusieurs oxydants hypothétiques dont les potentiels standard vont de + 0,40 V à + 1,20 V. Les constantes d'équilibre correspondantes sont comprises entre $2 \cdot 10^3$ et $8 \cdot 10^{16}$. Le plus grand saut de potentiel est manifestement associé à la réaction qui a la plus grande constante d'équilibre. À cet égard, les courbes de titrage rédox se comportent donc comme celles qui impliquent d'autres types de réactions.

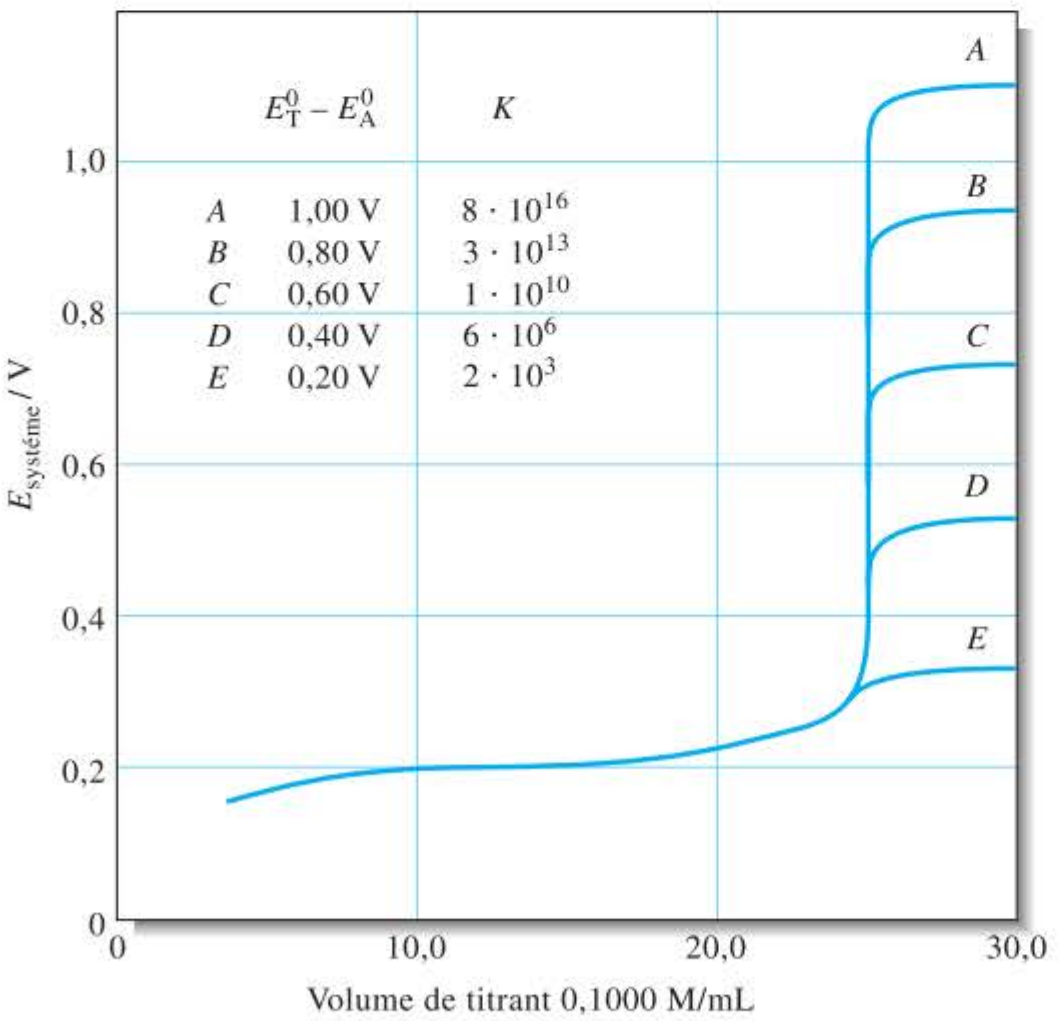


Figure 19-5 Effet du potentiel rédox E^0_T du titrant sur la constante d'équilibre de la réaction. Le potentiel rédox standard de l'analyte E^0_A vaut + 0,20 V ; de *A* à *E*, les potentiels rédox standard E^0_T des titrants valent respectivement + 1,20, + 1,00, + 0,80, + 0,60 et + 0,40 V. L'analyte tout comme le titrant n'échangent qu'un seul électron.

*N.d.tr. : Ceci est vrai dans la majorité des cas, parce que le rapport stœchiométrique réactif/produit est presque toujours unitaire. Il en va parfois autrement, comme par exemple dans le cas de l'électrode à hydrogène où 2 ions H^+ s'équilibrent avec une seule molécule H_2.

ENCADRÉ 19-4

Vitesses de réaction et potentiels rédox

L'écart entre deux potentiels standard indique si la réaction globale concernée est suffisamment complète pour être utilisable dans une application analytique, mais il ne fournit aucune information concernant la vitesse à laquelle l'état d'équilibre sera atteint. Par conséquent, il arrive fréquemment qu'une réaction qui paraît extrêmement favorable d'un point de vue thermodynamique, soit totalement inutilisable du fait de sa lenteur. L'oxydation de l'arsenic(III) par le cérium(IV) en milieu acide sulfurique dilué en est un exemple typique. La réaction s'écrit

$$H_3AsO_3 + 2Ce^{4+} + H_2O \rightarrow H_3AsO_4 + 2Ce^{3+} + 2H^+$$

Les potentiels conditionnels $E^{0\prime}$ de ces deux systèmes sont

$$Ce^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ce^{3+} \qquad E^{0\prime} = +1{,}44\ V$$

$$H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_3AsO_3 + H_2O \qquad E^{0\prime} = +0{,}577\ V$$

ce qui permet de calculer une constante d'équilibre d'environ 10^{29}. Bien que la réaction semble extrêmement favorisée par cette valeur, le titrage de l'arsenic(III) par le cérium(IV) est pratiquement impossible sans catalyseur, car plusieurs heures sont nécessaires pour se rapprocher de l'état d'équilibre. Heureusement, plusieurs substances catalysent la réaction et rendent le titrage possible.

Résumé de la feuille de calcul Dans le chapitre 10 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*, 2e éd., on utilise Excel pour obtenir les valeurs de α d'espèces rédox qui montrent comment varient les concentrations des espèces au cours d'un titrage rédox. On établit les courbes de titrage rédox tant d'un point de vue stœchiométrique que par une équation directrice. On utilise aussi l'approche stœchiométrique pour un système qui dépend du pH.

19E LES INDICATEURS D'OXYDORÉDUCTION

On utilise deux types d'indicateurs pour déterminer les points de fin de titrage d'oxydoréduction : les indicateurs rédox généraux et les indicateurs spécifiques.

19E-1 Les indicateurs rédox généraux

Les changements de couleur des indicateurs rédox généraux ne dépendent que du potentiel du système.

Les indicateurs généraux d'oxydoréduction sont des substances qui changent de couleur lorsqu'elles sont oxydées ou réduites. Contrairement aux indicateurs spécifiques, les changements de couleur des vrais indicateurs rédox sont pratiquement indépendants de la nature chimique de l'analyte et du titrant, mais dépendent par contre des variations du potentiel rédox du système en cours de titrage.

La demi-réaction responsable du changement de couleur d'un indicateur d'oxydoréduction général peut s'écrire

$$In_{ox} + n\,e^- \rightleftharpoons In_{réd}$$

Si cette réaction est réversible, on peut écrire

$$E = E^0_{\mathrm{In_{ox}/In_{réd}}} - \frac{0,0592}{n} \log \frac{[\mathrm{In_{réd}}]}{[\mathrm{In_{ox}}]} \qquad (19\text{-}13)$$

En général, un changement de couleur de la forme oxydée à la forme réduite de l'indicateur nécessite une variation d'un facteur 100 dans le rapport des concentrations des deux formes, donc un changement de couleur est perçu lorsque le rapport

$$\frac{[\mathrm{In_{réd}}]}{[\mathrm{In_{ox}}]} \leq \frac{1}{10}$$

passe à

$$\frac{[\mathrm{In_{réd}}]}{[\mathrm{In_{ox}}]} \geq 10$$

On peut calculer la valeur du saut de potentiel ΔE nécessaire pour provoquer le changement de couleur total d'un indicateur rédox général en introduisant ces deux valeurs dans l'équation 19-13, ce qui donne

$$E = E^0_{\mathrm{In_{ox}/In_{réd}}} \pm \frac{0,0592}{n}$$

Cette équation indique que le virage d'un indicateur rédox général présente une variation de couleur détectable lorsque le titrant fait passer le potentiel du système de $E^0_{\mathrm{In_{ox}/In_{réd}}} + 0,0592/n$ à $E^0_{\mathrm{In_{ox}/In_{réd}}} - 0,0592/n$, soit environ $(0,118/n)$ V. Pour de nombreux indicateurs, $n = 2$ et une variation de 0,059 V est donc suffisante.

Le **tableau 19-3** présente une liste des potentiels de virage de divers indicateurs rédox. Notez qu'on dispose d'indicateurs correspondant à tous les potentiels jusqu'à environ + 1,25 V. Les structures et les réactions de quelques indicateurs figurant dans le tableau sont présentées dans les paragraphes suivants.

Les ions H^+ sont impliqués dans la réduction de nombreux indicateurs, de sorte que le domaine de potentiel où se produit le virage (le potentiel de transition) dépend souvent du pH.

La phénanthroline-1,10 (ou *ortho*phénanthroline) est un excellent complexant du fer(II).

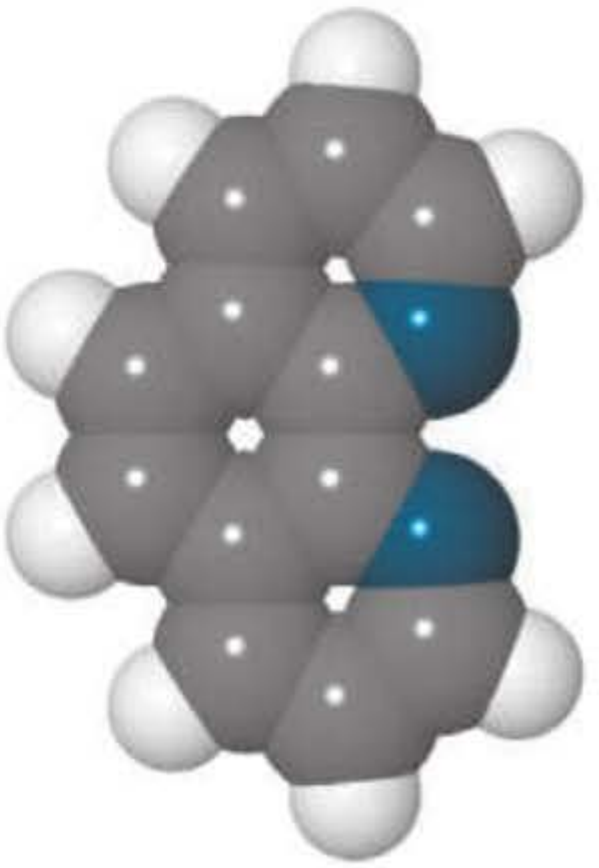


TABLEAU 19-3

Quelques indicateurs généraux d'oxydoréduction*

Indicateur	Couleur de la forme oxydée	Couleur de la forme réduite	Potentiel de virage/V	Milieu
Complexe fer(II)-nitro-5-phénanthroline-1,10	bleu pâle	rouge violacé	+ 1,25	H_2SO_4 1 M
Acide diphénylamino-dicarboxylique-2,3′	bleu violacé	incolore	+ 1,12	H_2SO_4 7-10 M
Complexe fer(II)-phénanthroline-1,10	bleu pâle	rouge	+ 1,11	H_2SO_4 1 M
Complexe fer(II)-méthyl-5-phénanthroline-1,10	bleu pâle	rouge	+ 1,02	H_2SO_4 1 M
Érioglaucine A	bleu-rouge	jaune-vert	+ 0,98	H_2SO_4 0,5 M
Acide diphénylamino-sulfonique	rouge violacé	incolore	+ 0,85	acide dilué
Diphénylamine	violet	incolore	+ 0,76	acide dilué
p-Éthoxychrisoïdine	jaune	rouge	+ 0,76	acide dilué
Bleu de méthylène	bleu	incolore	+ 0,53	acide 1 M
Tétrasulfonate d'indigo	bleu	incolore	+ 0,36	acide 1 M
Phénosafranine	rouge	incolore	+ 0,28	acide 1 M

* Données tirées en partie de I. M. Kolthoff et V. A. Stenger, *Volumetric analysis*, 2e éd., Vol. 1, p. 140, New York : Interscience, 1942.

Complexes du fer(II) avec les orthophénanthrolines

Les phénanthrolines-1,10, ou orthophénanthrolines, constituent une famille de composés organiques qui forment des complexes stables avec le fer(II) et certains autres ions. Le composé de base a deux atomes d'azote situés dans des positions telles que chacun d'eux peut former une liaison covalente avec l'ion fer(II).

Trois molécules d'orthophénanthroline se combinent avec chaque ion fer(II) pour former un complexe dont la structure est montrée dans la marge. Ce complexe, aussi appelé « ferroïne », peut être symbolisé par $(phen)_3Fe^{2+}$. Le fer complexé dans la ferroïne peut subir une réaction d'oxydoréduction réversible qui peut s'écrire

$$(phen)_3Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons (phen)_3Fe^{2+}$$

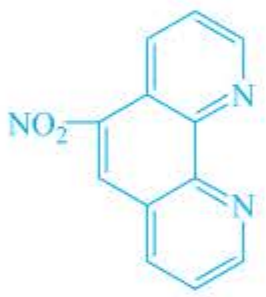
bleu pâle rouge

En pratique, la couleur de la forme oxydée est trop pâle pour être détectable et le virage associé à la réduction passe du quasi incolore au rouge. En raison de la différence d'intensité de couleur, le point de fin de titrage est considéré comme atteint lorsque seulement 10% de l'indicateur est sous la forme fer(II). Le potentiel de virage vaut donc environ + 1,11 V dans l'acide sulfurique 1 M.

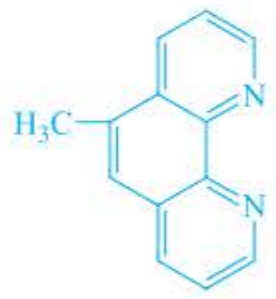
De tous les indicateurs rédox, c'est la ferroïne qui se rapproche le plus de l'idéal. Elle réagit rapidement et de manière réversible, son changement de couleur est très prononcé et ses solutions sont stables et faciles à préparer. Contrairement à de nombreux indicateurs, la forme oxydée de la ferroïne est remarquablement inerte vis-à-vis des oxydants puissants. À des températures supérieures à 60°C, la ferroïne se décompose.

On a étudié les propriétés d'indicateur de plusieurs phénanthrolines substituées, et certaines se sont révélées aussi utiles que la molécule non substituée. Parmi celles-ci, les dérivés nitro-5 et méthyl-5 sont intéressants, avec des potentiels de virage respectifs de + 1,25 V et + 1,02 V.

Ferroïne $(phen)_3Fe^{2+}$



Nitro-5-phénanthroline-1,10



Méthyl-5-phénanthroline-1,10

Les solutions d'amidon–iode

L'amidon, qui forme un complexe bleu avec l'ion triiodure, est un indicateur spécifique couramment utilisé dans les réactions d'oxydoréduction qui impliquent l'iode comme oxydant ou l'ion iodure comme réducteur. Une solution d'amidon qui contient un peu de triiodure ou d'ion iodure peut également fonctionner comme un véritable indicateur rédox. En présence d'un excès d'oxydant, le rapport des concentrations de l'iode à l'iodure est élevé, ce qui confère une coloration bleue à la solution. Par contre, en présence d'un excès de réducteur, l'ion iodure prédomine et la couleur bleue disparaît. L'indicateur passe ainsi de l'incolore au bleu lors du titrage de nombreux réducteurs par divers oxydants. Ce virage est tout à fait indépendant de la composition chimique des réactifs, car il ne dépend que du potentiel du système au point d'équivalence.

Choix d'un indicateur d'oxydoréduction

La figure 19-5 montre que tous les indicateurs du tableau 19-3, à l'exception du premier et du dernier, peuvent être utilisés avec le réactif *A*. Par contre, avec le réactif *D*, on ne peut utiliser que le tétrasulfonate d'indigo. Enfin, la variation de potentiel associée au réactif *E* est trop faible pour être détectée de manière satisfaisante par aucun des indicateurs.

19E-2 Indicateurs spécifiques

Sans doute le mieux connu des indicateurs spécifiques est l'amidon, qui forme un complexe bleu foncé avec l'ion triiodure. Ce complexe signale le point de fin de titrage lorsque de l'iode est soit produit, soit consommé.

Un autre indicateur spécifique est le thiocyanate de potassium qui peut être utilisé, par exemple, lors du titrage du fer(III) par une solution de sulfate de titane(III). Le point de fin de titrage se détecte par la disparition de la couleur rouge du complexe fer(III)-thiocyanate qu'entraîne la forte diminution de la concentration en fer(III) au point d'équivalence.

19F LES POINTS DE FIN DE TITRAGE POTENTIOMÉTRIQUES

On peut détecter les points de fin de titrage de nombreuses oxydoréductions en utilisant la solution d'analyte dans la demi-cellule

électrode de référence || solution d'analyte | Pt

En mesurant le potentiel de cette cellule au cours du titrage, on obtient des courbes analogues à celles des figures 19-3 et 19-5. On peut aisément localiser les points de fin de titrage à partir de telles courbes. Les points de fin de titrage potentiométriques sont vus en détail dans le chapitre 21.

SUR LE WEB

À la plupart des professions sont associés des organismes, comme l'*American Chemical Society*, dont les objectifs pour les sociétés scientifiques vont de la diffusion d'informations scientifiques à la mise en place d'événements à destination des membres de la profession. Des sous-disciplines comme l'électrochimie ont aussi des organismes semblables. Surfez sur le site de l'*Electrochemical Society (ECS)* à l'adresse **http://www.electrochem.org**. Parcourez le site et identifiez les buts et objectifs de l'*ECS*. Quelles sont les publications éditées sous les auspices de la société ? Décrivez brièvement la nature de chaque publication. En utilisant l'onglet de recherche sur la page d'accueil du site, entrez la phrase : « *The next frontier: electrodeposition for solar cell fabrication* » et cliquez sur le bouton *Go*. L'article devrait apparaître dans vos résultats de recherche. Dans quelle publication cet article est-il paru ? Au moment de la publication, quel était le rendement optimum des cellules solaires cristallines les plus avancées ? D'après les auteurs, en quoi cet aspect est-il important ?

Utilisez ensuite un moteur de recherche pour trouver le site internet d'une autre association appelée *Society for Electroanalytical Chemistry (SEAC)* et effectuez le même type d'analyse des informations. Comparez et différenciez les missions de l'*ECS* et de la *SEAC*.

QUESTIONS ET PROBLÈMES

***19-1.** Définissez brièvement le potentiel d'électrode d'un système qui contient deux ou plusieurs couples rédox.

19-2. Pour une réaction d'oxydoréduction, faites la distinction entre

*(a) équilibre et équivalence.

(b) un vrai indicateur d'oxydoréduction et un indicateur spécifique.

19-3. Qu'y a-t-il de particulier dans la condition d'équilibre d'une réaction d'oxydoréduction ?

***19-4.** Comment établit-on une courbe de titrage d'oxydoréduction à l'aide des potentiels rédox standard de l'analyte et du titrant volumétrique ?

19-5. En quoi le calcul du potentiel d'électrode du système au point d'équivalence diffère-t-il de celui des autres points du titrage d'oxydoréduction ?

***19-6.** Dans quel cas la courbe de titrage d'oxydoréduction est-elle asymétrique par rapport au point d'équivalence ?

19-7. Calculez la tension des cellules suivantes en la rapportant à l'électrode de gauche. Indiquez quelle est la réaction qui se déroule spontanément.

(a) $Pb \mid Pb^{2+}$ (0,120 M) || Cd^{2+} (0,0500 M) | Cd

(b) $Zn \mid Zn^{2+}$ (0,0420 M) || Tl^{3+} ($9{,}06 \cdot 10^{-2}$ M), Tl^{+} (0,0400 M) | Pt

(c) Pt, H_2(757 torr) | HCl ($2{,}00 \cdot 10^{-4}$ M) || Ni^{2+} (0,0400 M) | Ni

(d) Pb | PbI_2(saturé), I^-(0,0220 M) || Hg^{2+} ($2{,}60 \cdot 10^{-3}$ M) | Hg

(e) Pt, H_2(1,00 atm) | NH_3 (0,400 M), NH_4^+ (0,200 M) || *ESH*

(f) Pt | TiO^{2+} (0,0450 M), Ti^{3+} (0,00320 M), H^+ ($3{,}00 \cdot 10^{-2}$ M) || VO^{2+} (0,1600 M), V^{3+} (0,0800 M), H^+ (0,0100 M) | Pt

***19-8.** Calculez la tension des cellules suivantes en la rapportant à l'électrode de gauche. Indiquez quelle est la réaction qui se déroule spontanément.

(a) $Zn \mid Zn^{2+}$ (0,1000 M) || Co^{2+} ($5{,}87 \cdot 10^{-4}$ M) | Co

(b) Pt | Fe^{3+} (0,1600 M), Fe^{2+} (0,0700 M) || Hg^{2+} (0,0350 M) | Hg
(c) Ag | Ag^+ (0,0575 M) || H^+ (0,0333 M) | O_2(1,12 atm), Pt
(d) Cu | Cu^{2+} (0,0420 M) || I^-(0,1220 M), AgI(saturé) | Ag
(e) *ESH* || HCOOH (0,1400 M), $HCOO^-$ (0,0700 M) | H_2(1,00 atm), Pt
(f) Pt | UO_2^{2+} ($8{,}00 \cdot 10^{-3}$ M), U^{4+} ($4{,}00 \cdot 10^{-2}$ M), H^+ ($1{,}00 \cdot 10^{-3}$ M) || Fe^{3+} (0,003876 M), Fe^{2+} (0,1134 M) | Pt

19-9. Calculez la tension des deux demi-cellules suivantes connectées par un pont salin :

*(a) une cellule galvanique constituée d'une électrode de plomb (à droite) immergée dans Pb^{2+} 0,0220 M et une électrode de zinc en contact avec Zn^{2+} 0,1200 M.
(b) une cellule galvanique constituée de deux électrodes de platine, l'une (à gauche) immergée dans une solution 0,0445 M en Fe^{3+} et 0,0890 M en Fe^{2+}, l'autre dans une solution 0,00300 M en $Fe(CN)_6^{4-}$ et 0,1564 M en $Fe(CN)_6^{3-}$.
*(c) une cellule galvanique constituée d'une électrode standard à hydrogène (à gauche) et d'une électrode de platine immergée dans une solution $3{,}50 \cdot 10^{-3}$ M en TiO^{2+}, 0,07000 M en Ti^{3+} et tamponnée à pH 3,00.

19-10. Représentez schématiquement (voir page 450) les piles du problème 19-9. Complétez chaque cellule par une jonction électrolytique permettant le contact électrique entre les solutions des deux compartiments de la pile.

19-11. Donnez l'expression de la constante d'équilibre pour les réactions suivantes. Calculez les valeurs numériques des K correspondantes.

*(a) $Fe^{3+} + V^{2+} \rightleftharpoons Fe^{2+} + V^{3+}$
(b) $Fe(CN)_6^{3-} + Cr^{2+} \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{4-} + Cr^{3+}$
*(c) $2V(OH)_4^+ + U^{4+} \rightleftharpoons 2VO^{2+} + UO_2^{2+} + 4H_2O$
(d) $Tl^{3+} + 2Fe^{2+} \rightleftharpoons Tl^+ + 2Fe^{3+}$
*(e) $2Ce^{4+} + H_3AsO_3 + H_2O \rightleftharpoons 2Ce^{3+} + H_3AsO_4 + 2H^+$ ($HClO_4$ 1 M)
(f) $2V(OH)_4^+ + H_2SO_3 \rightleftharpoons SO_4^{2-} + 2VO^{2+} + 5H_2O$
*(g) $VO^{2+} + V^{2+} + 2H^+ \rightleftharpoons 2V^{3+} + H_2O$
(h) $TiO^{2+} + Ti^{2+} + 2H^+ \rightleftharpoons 2Ti^{3+} + H_2O$

19-12. Calculez le potentiel rédox du système au point d'équivalence pour chacune des réactions du problème 19-11. Utilisez 0,100 M lorsqu'une valeur de $[H^+]$ non spécifiée est nécessaire.

19-13. Si vous commencez avec des solutions 0,1000 M et que la première espèce citée est le titrant, que vaudra la concentration de tous les réactifs et produits au point d'équivalence des titrages du problème 19-11 ? Considérez qu'il n'y a pas de variation de $[H^+]$ au cours du titrage.

***19-14.** Recherchez dans le tableau 19-3 un indicateur qui conviendrait pour chacun des titrages du problème 19-11. Écrivez AUCUN s'il n'existe pas d'indicateur valable.

19-15. Utilisez une feuille de calcul pour construire les courbes pour les titrages suivants. Calculez les potentiels après addition de 10,00, 25,00, 49,00, 49,90, 50,00, 50,10, 51,00 et 60,00 mL de réactif. Si nécessaire, considérez que $[H^+]$ vaut 1,00 tout au long des titrages.

(a) 50,00 mL de V^{2+} 0,1000 M titré par Sn^{4+} 0,05000 M
(b) 50,00 mL de $Fe(CN)_6^{3-}$ 0,1000 M titré par Cr^{2+} 0,1000 M
(c) 50,00 mL de $Fe(CN)_6^{4-}$ 0,1000 M titré par Tl^{3+} 0,05000 M
(d) 50,00 mL de Fe^{3+} 0,1000 M titré par Sn^{2+} 0,05000 M
(e) 50,00 mL de U^{4+} 0,05000 M titré par MnO_4^- 0,02000 M

19-16. Problème-défi. Au cours d'une étude de la mesure de la constante de dissociation de l'acide acétique, Harned et Ehlers[3] ont dû mesurer E^0 pour la cellule

Pt, H_2(1 atm) | HCl(m), AgCl(saturé) | Ag

(a) Écrivez une expression pour le potentiel de la cellule.
(b) Montrez qu'on peut écrire cette expression sous la forme

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln \gamma_{H_3O^+} \gamma_{Cl^-} m_{H_3O^+} m_{Cl^-}$$

où $\gamma_{H_3O^+}$ et γ_{Cl^-} sont respectivement les coefficients d'activité de l'ion hydronium et de l'ion chlorure, et $m_{H_3O^+}$ et m_{Cl^-} sont leurs molalités (mol soluté/kg solvant).
(c) Dans quels cas cette expression est-elle valable ?
(d) Montrez que l'expression en (b) peut s'écrire $E + 2k \log m = E^0 - 2k \log \gamma$, où $k = \ln 10 RT/F$. Que sont m et γ ?
(e) Une version très simplifiée de l'expression de Debye-Hückel, valable pour des solutions très diluées, est $\log \gamma = -0{,}5\sqrt{m} + bm$, où b est une constante. Montrez que l'expression du potentiel de cellule en (d) peut s'écrire $E + 2k \log m - k\sqrt{m} = E^0 - 2kcm$.
(f) L'expression précédente est une « loi limite » qui devient linéaire lorsque la concentration en électrolyte tend vers zéro. L'équation prend la forme $y = ax + b$, où $y = E + 2k \log m - k\sqrt{m}$,

[3] H. S. Harned, R. W. Ehlers, *J. Am. Chem. Soc.*, **1932**, *54*(4), 1350-1357, **DOI:** 10.1021/ja0134a013.

$x = m$, la pente $a = -2kc$ et l'ordonnée à l'origine $b = E^0$. Harned et Ehlers ont mesuré très exactement le potentiel de la cellule sans jonction liquide présentée au début du problème en fonction de la molalité en HCl et de la température, et ont obtenu les données du tableau suivant. Par exemple, ils ont mesuré le potentiel de cellule à 25°C pour une solution de HCl 0,01 *m* et obtenu 0,46419 volts.

Construisez un graphique de $E + 2k \log m - k\sqrt{m}$ en fonction de m et notez que le graphique est quasi linéaire à faible concentration. Extrapolez la droite jusqu'à l'intersection avec l'axe des ordonnées et estimez la valeur de E^0. Comparez votre valeur à celle de Harned et Ehlers et expliquez une éventuelle différence. Comparez également cette valeur à celle du tableau 18-1. La manière la plus simple de résoudre cet exercice est d'introduire les données dans une feuille de calcul et d'utiliser la fonction Excel ORDONNEE.ORIGINE (y_connus;x_connus) pour déterminer la valeur extrapolée de E^0. N'utilisez que les données comprises entre 0,005 et 0,01 *m* pour déterminer l'ordonnée à l'origine.

(g) Si vous avez utilisé une feuille de calcul pour traiter les données de (f), entrez les données pour toutes les températures dans la feuille et déterminez les valeurs de E^0 à toutes les températures de 5°C à 35°C. Sinon, vous pouvez télécharger une feuille Excel contenant le tableau complet.

(h) Le tableau précédent publié dans l'article original comporte deux erreurs typographiques. Trouvez ces erreurs et corrigez-les. Comment pouvez-vous justifier ces corrections ? Quels critères statistiques pouvez-vous appliquer pour justifier votre démarche ? D'après vous, est-il vraisemblable que ces erreurs aient été détectées précédemment ? Expliquez votre réponse.

(i) Pourquoi pensez-vous que ces chercheurs ont utilisé la molalité plutôt que la molarité ? Expliquez si le choix des unités de concentration a une influence.

19-17. Problème-défi. Comme on l'a vu dans le problème 19-16, au cours d'une expérience préliminaire visant à déterminer la constante de dissociation de l'acide acétique. Harned et Ehlers ont mesuré E^0 d'une cellule sans jonction liquide. Pour compléter cette étude et déterminer la constante de dissociation, ces chercheurs ont aussi mesuré le potentiel de la cellule suivante.

$$\text{Pt, } H_2(1\text{ atm}) \mid \text{HOAc}(m_1), \text{NaOAc}(m_2), \text{NaCl}(m_3), \text{AgCl(saturé)} \mid \text{Ag}$$

(a) Montrez que le potentiel de cette cellule est donné par

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln (\gamma_{H_3O^+})(\gamma_{Cl^-}) m_{H_3O^+} m_{Cl^-}$$

où $\gamma_{H_3O^+}$ et γ_{Cl^-} sont respectivement les coefficients d'activité de l'ion hydronium et de l'ion chlorure, et $m_{H_3O^+}$ et m_{Cl^-} sont leurs molalités (mol soluté/kg solvant).

Mesures du potentiel de la cellule Pt, H_2(1 atm) | HCl(m), AgCl(saturé) | Ag sans jonction liquide en fonction de la concentration (molalité) et de la température (°C)

	E_T/volt							
***m*, molal**	E_0	E_5	E_{10}	E_{15}	E_{20}	E_{25}	E_{30}	E_{35}
0,005	0,48916	0,49138	0,49338	0,49521	0,44690	0,49844	0,49983	0,50109
0,006	0,48089	0,48295	0,48480	0,48647	0,48800	0,48940	0,49065	0,49176
0,007	0,4739	0,47584	0,47756	0,47910	0,48050	0,48178	0,48289	0,48389
0,008	0,46785	0,46968	0,47128	0,47270	0,47399	0,47518	0,47617	0,47704
0,009	0,46254	0,46426	0,46576	0,46708	0,46828	0,46937	0,47026	0,47103
0,01	0,4578	0,45943	0,46084	0,46207	0,46319	0,46419	0,46499	0,46565
0,02	0,42669	0,42776	0,42802	0,42925	0,42978	0,43022	0,43049	0,43058
0,03	0,40859	0,40931	0,40993	0,41021	0,41041	0,41056	0,41050	0,41028
0,04	0,39577	0,39624	0,39668	0,39673	0,39673	0,39666	0,39638	0,39595
0,05	0,38586	0,38616	0,38641	0,38631	0,38614	0,38589	0,38543	0,38484
0,06	0,37777	0,37793	0,37802	0,37780	0,37749	0,37709	0,37648	0,37578
0,07	0,37093	0,37098	0,37092	0,37061	0,37017	0,36965	0,36890	0,36808
0,08	0,36497	0,36495	0,36479	0,36438	0,36382	0,36320	0,36285	0,36143
0,09	0,35976	0,35963	0,35937	0,35888	0,35823	0,35751	0,35658	0,35556
0,1	0,35507	0,35487	0,33451	0,35394	0,35321	0,35240	0,35140	0,35031
E^0	0,23627	0,23386	0,23126	0,22847	0,22550	0,22239	0,21918	0,21591

(b) La constante de dissociation de l'acide acétique est donnée par

$$K = \frac{(\gamma_{H_3O^+})\,(\gamma_{OAc^-})}{\gamma_{HOAc}} \frac{m_{H_3O^+}\, m_{OAc^-}}{m_{HOAc}}$$

où γ_{OAc^-} et γ_{HOAc} sont respectivement les coefficients d'activité de l'ion acétate et de l'acide acétique, et m_{OAc^-} et m_{HOAc} sont leurs molalités (mol soluté/kg solvant). Montrez que le potentiel de la cellule en (a) est donné par

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{m_{HOAc} m_{Cl^-}}{m_{OAc^-}}$$

$$= -\frac{RT}{F} \ln \frac{(\gamma_{H_3O^+})(\gamma_{Cl^-})(\gamma_{HOAc})}{(\gamma_{H_3O^+})(\gamma_{OAc^-})} - \frac{RT}{F} \ln K$$

(c) Que devient le membre de droite de cette équation lorsque la force ionique de cette solution tend vers zéro ?

(d) Suite à la réponse à la question (c), on peut écrire que le membre de droite de l'équation devient $-(RT/F)\ln K'$. Montrez que

$$K' = \exp\left[-\frac{(E - E^0)F}{RT} \ln\left(\frac{m_{HOAc} m_{Cl^-}}{m_{OAc^-}}\right)\right]$$

(e) La force ionique de la solution de la cellule sans jonction liquide calculée par Harned et Ehlers vaut

$$I = m_2 + m_3 + m_{H^+}$$

Montrez que cette expression est correcte.

(f) Ces chercheurs ont préparé des solutions de diverses molalités analytiques en acide acétique, acétate de sodium et chlorure de sodium, et ont mesuré le potentiel de la cellule présentée au début de ce problème. Leurs résultats sont donnés dans le tableau suivant.

Mesures du potentiel de la cellule Pt, H_2(1 atm) | HOAc(c_{HOAc}), NaOAc(c_{NaOAc}), NaCl(c_{NaCl}), AgCl(saturé) | Ag sans jonction liquide en fonction de la concentration (molalité) et de la température (°C)

c_{HOA}/m	c_{NaOAc}/m	c_{NaCl}/m	E_0	E_5	E_{10}	E_{15}	E_{20}	E_{25}	E_{30}	E_{35}
0,004779	0,004599	0,004896	0,61995	0,62392	0,62789	0,63183	0,63580	0,63959	0,64335	0,64722
0,012035	0,011582	0,012326	0,59826	0,60183	0,60538	0,60890	0,61241	0,61583	0,61922	0,62264
0,021006	0,020216	0,021516	0,58528	0,58855	0,59186	0,59508	0,59840	0,60154	0,60470	0,60792
0,04922	0,04737	0,05042	0,56546	0,56833	0,57128	0,57413	0,57699	0,57977	0,58257	0,58529
0,08101	0,07796	0,08297	0,55388	0,55667	0,55928	0,56189	0,56456	0,56712	0,56964	0,57213
0,09056	0,08716	0,09276	0,55128	0,55397	0,55661	0,55912	0,56171	0,56423	0,56672	0,56917

Notez qu'on a représenté la molalité de l'espèce x par la variable m_x. Ces symboles représentent-ils des molalités analytiques, des molalités d'équilibre ou les deux ? Expliquez. Notez que les symboles des concentrations dans le tableau suivent la convention utilisée dans cet ouvrage et non celle de Harned et Ehlers.

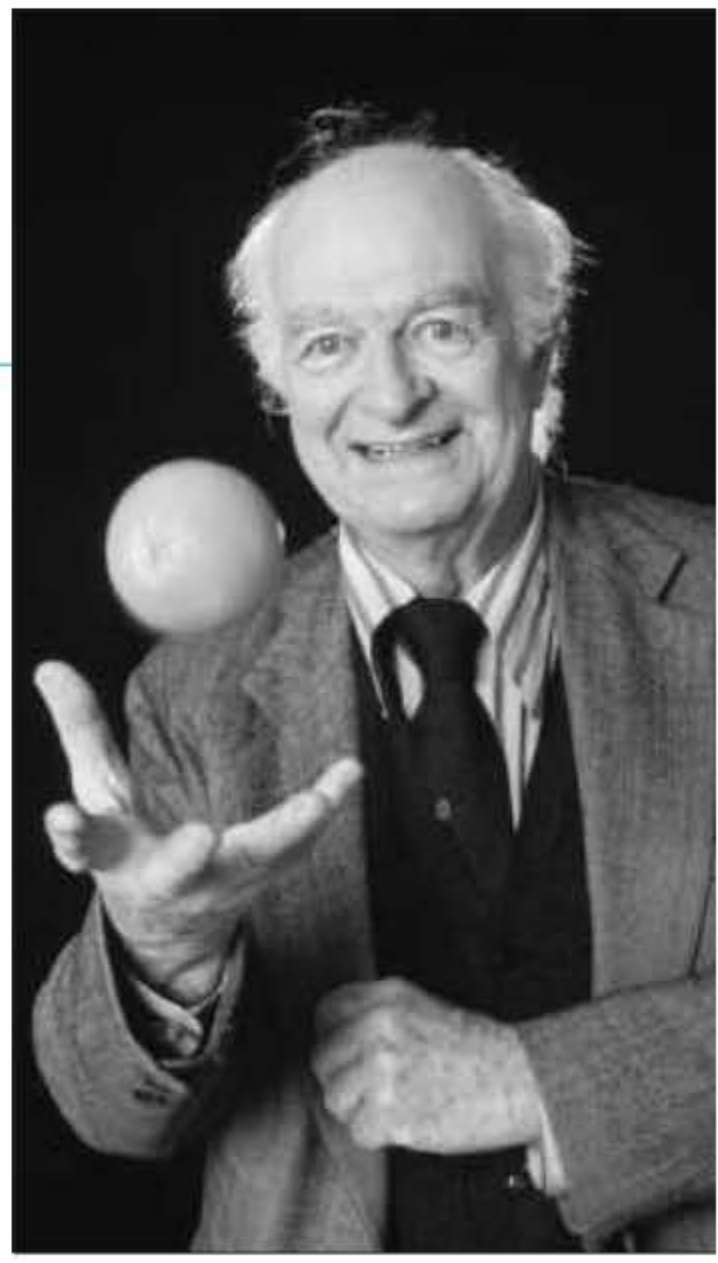
(g) Calculez la force ionique de chaque solution en utilisant l'expression du K_a de l'acide acétique pour calculer $[H_3O^+]$, $[OAc^-]$ et [HOAc] avec les approximations habituelles et une valeur de départ de $K_a = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$. Utilisez les potentiels du tableau à 25°C pour calculer les valeurs de K' à l'aide de l'expression du point (d). Portez en graphique K' en fonction de I et extrapolez à dilution infinie ($I = 0$) pour déterminer une valeur de K_a à 25°C. Comparez la valeur extrapolée à la valeur de départ utilisée pour le calcul de I. Quel effet a la valeur de départ de K_a sur la valeur extrapolée de K_a ? Vous pouvez effectuer ces calculs plus facilement en utilisant une feuille de calcul.

(h) Si vous avez utilisé une feuille de calcul, déterminez la constante de dissociation de l'acide acétique à toutes les températures pour lesquelles des données sont disponibles. Comment varie K_a avec la température ? À quelle température observe-t-on un maximum de K_a ?

CHAPITRE 20

Applications des titrages d'oxydoréduction

Linus Pauling (1901-1994) fut un des chimistes les plus célèbres et les plus influents du 20e siècle. Ses travaux sur la liaison chimique, la cristallographie de rayons X et des domaines connexes ont eu un impact énorme sur la chimie, la physique et la biologie pendant huit décennies et l'ont amené à recevoir presque tous les prix attribués à des chimistes. C'est la seule personne qui reçut deux prix Nobel non partagés : de chimie (1954) et de la paix (1962) pour sa lutte contre les armes nucléaires. Au cours de ses dernières années, Pauling consacra son immense intelligence et son énergie à l'étude de diverses maladies et de leur traitement. Il était convaincu que la vitamine C, ou acide ascorbique, était une panacée. Ses nombreux articles et ouvrages sur ce sujet ont soutenu la popularité des thérapies alternatives, et spécialement un large usage prophylactique de la vitamine C. Cette photo de Pauling lançant une orange en l'air est symbolique de ces travaux et de l'importance de pouvoir déterminer les concentrations en acide ascorbique dans les fruits, les légumes et les préparations vitaminées commerciales. Les titrages rédox par l'iode sont largement utilisés pour doser l'acide ascorbique.



© Roger Ressmeyer/CORBIS

Dans ce chapitre, on décrit la préparation de solutions étalons d'oxydants et de réducteurs ainsi que de leur utilisation en chimie analytique. En outre, on présente des réactifs auxiliaires qui amènent un analyte à un état d'oxydation bien défini.[1]

20A LES RÉACTIFS AUXILIAIRES

Avant tout titrage d'oxydoréduction, l'analyte doit se trouver dans un état d'oxydation bien défini. Toutefois, les étapes qui précédent le titrage, comme la dissolution de l'échantillon et l'élimination des interférences, amènent fréquemment l'analyte à un mélange d'états d'oxydation. Ainsi, lors de la dissolution d'un échantillon contenant du fer, la solution obtenue contient usuellement un mélange d'ions fer(II) et fer(III). Si l'on choisit d'utiliser un oxydant étalon pour doser le fer, il faut d'abord traiter la solution d'échantillon par un réducteur auxiliaire pour transformer tout le fer en fer(II). Par contre, si l'on veut le titrer par un réducteur étalon, il faut recourir à un prétraitement par un oxydant auxiliaire.[2]

---

[1] Pour plus d'informations sur la titrimétrie rédox, voir J. A. Dean, *Analytical Chemistry Handbook*, p. 3.65-3.75. New York : McGraw-Hill, 1995.

[2] Pour un bref résumé sur les réactifs auxiliaires, voir J. A. Goldman et V. A. Stenger, dans *Treatise on Analytical Chemistry*, I. M. Kolthoff and P. J. Elving Eds., Partie I, Vol. 11, p. 7204–7206, New York : Wiley, 1975.

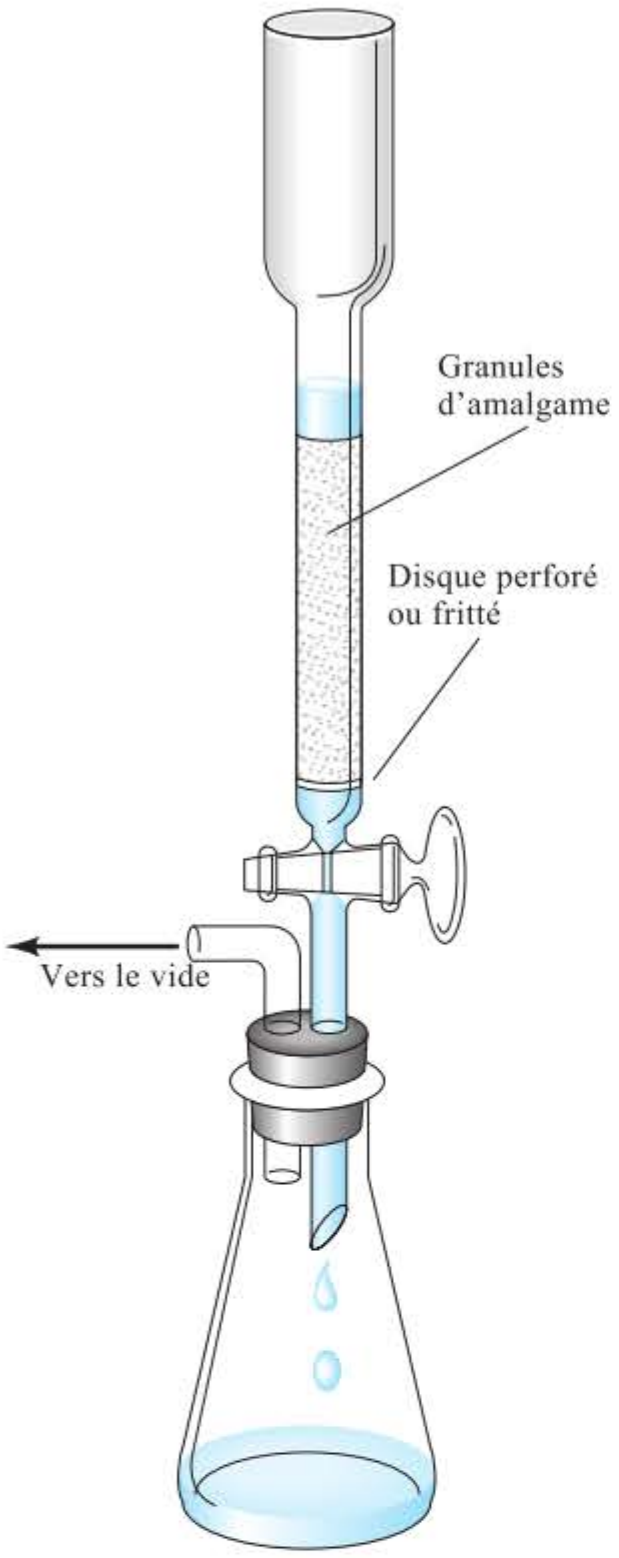


Figure 20-1 Un réducteur de Jones.

Pour être utilisé en tant que « préoxydant » ou « préréducteur », un réactif doit réagir quantitativement avec l'analyte. De plus, tout excès de réactif doit pouvoir être éliminé facilement pour éviter toute interférence par réaction avec la solution étalon.

20A-1 Les réactifs auxiliaires réducteurs

De nombreux métaux sont de bons réducteurs et ont été utilisés pour la préréduction d'analytes. Parmi eux, on peut citer le zinc, l'aluminium, le cadmium, le plomb, le nickel, le cuivre et l'argent (en présence d'ions chlorure). Des barreaux ou des spirales de métal peuvent être immergés directement dans la solution d'analyte. Lorsqu'on estime que la réduction est complète, on enlève le solide et on le rince à l'eau. Il faut ensuite filtrer la solution d'analyte afin d'éliminer les particules métalliques qui pourraient s'y être formées. Une autre technique consiste à utiliser une **colonne d'agent réducteur**, telle que celle qui est représentée sur la **figure 20-1**.[3] Dans ce réducteur, on fait passer par aspiration la solution d'analyte à travers un tube vertical rempli de métal finement divisé. La quantité de métal disponible est généralement suffisante pour des centaines de réductions.

Un **réducteur de Jones** a un diamètre d'environ 2 cm et contient une colonne de 40 à 50 cm de zinc amalgamé. On obtient l'amalgame en mettant brièvement des granules de zinc en contact avec une solution de chlorure de mercure(II), où la réaction suivante se produit :

$$2Zn(s) + Hg^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Zn(Hg)(s)$$

L'amalgame de zinc est un réducteur presque aussi efficace que le métal pur, mais il a le grand avantage d'inhiber la réduction des ions H^+ par le zinc. Cette réaction parasite consomme le réducteur et contamine la solution d'échantillon par un grand excès d'ions Zn^{2+}. On peut faire passer des solutions relativement acides sur un réducteur de Jones sans qu'il y ait formation appréciable d'hydrogène gazeux.

Le **tableau 20-1** donne une liste des principales utilisations du réducteur de Jones, ainsi que celle des réductions qui peuvent être effectuées à l'aide d'une **colonne de Walden**, constituée de grenaille d'argent métallique contenue dans un tube de verre

TABLEAU 20-1

Utilisations des colonnes de Walden et de Jones*

Walden $Ag(s) + Cl^- \rightarrow AgCl(s) + e^-$	Jones $Zn(Hg)(s) \rightarrow Zn^{2+} + Hg^{2+} + 2e^-$
$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$	$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$
$Cu^{2+} + e^- \rightarrow Cu^+$	$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu(s)$
$H_2MoO_4 + 2H^+ + e^- \rightarrow MoO_2^+ + 2H_2O$	$H_2MoO_4 + 6H^+ + 3e^- \rightarrow Mo^{3+} + 4H_2O$
$UO_2^{2+} + 4H^+ + 2e^- \rightarrow U^{4+} + 2H_2O$	$UO_2^{2+} + 4H^+ + 2e^- \rightarrow U^{4+} + 2H_2O$
	$UO_2^{2+} + 4H^+ + 3e^- \rightarrow U^{3+} + 2H_2O$†
$V(OH)_4^+ + 2H^+ + e^- \rightarrow VO^{2+} + 3H_2O$	$V(OH)_4^+ + 4H^+ + 3e^- \rightarrow V^{2+} + 4H_2O$
TiO^{2+} n'est pas réduit	$TiO^{2+} + 2H^+ + e^- \rightarrow Ti^{3+} + H_2O$
Cr^{3+} n'est pas réduit	$Cr^{3+} + e^- \rightarrow Cr^{2+}$

*I. M. Kolthoff et R. Belcher, *Volumetric Analysis,* Vol. 3, p. 12. New York : Interscience, 1957, John Wiley & Sons, Inc. Avec autorisation de John Wiley & Sons, Inc.

† On obtient un mélange des deux états d'oxydation. Toutefois, le réducteur de Jones peut s'utiliser pour doser l'uranium parce que les U^{3+} formés peuvent être transformés en U^{4+} en aérant la solution par agitation pendant quelques minutes.

[3] Pour une discussion sur les réducteurs, voir F. Hecht, dans *Treatise on Analytical Chemistry*, I. M. Kolthoff and P. J. Elving eds., Partie I, Vol. 11, p. 6703–6707. New York : Wiley, 1975.

étroit. L'argent n'est pas un bon réducteur, sauf en présence d'ion chlorure ou de tout autre ion qui forme un sel d'argent peu soluble. C'est pourquoi les préréductions s'effectuent généralement à partir de solutions de l'analyte contenant de l'acide chlorhydrique. La couche de chlorure d'argent qui se forme sur le métal est régulièrement éliminée par réduction en immergeant un barreau de zinc dans la solution qui imbibe la colonne. Le tableau 20-1 indique que le réducteur de Walden est un peu plus sélectif que le réducteur de Jones.

20A-2 Les réactifs auxiliaires oxydants

Le bismuthate de sodium

Le bismuthate de sodium est un oxydant puissant, capable d'oxyder quantitativement le manganèse(II) en ion permanganate. Ce sel de bismuth est un solide très peu soluble dont la formule s'écrit habituellement $NaBiO_3$, bien que sa composition exacte soit quelque peu incertaine. Les oxydations s'effectuent en mettant du bismuthate en suspension dans une solution de l'analyte et en la portant brièvement à l'ébullition. Le réactif en excès est ensuite éliminé par filtration. La demi-réaction de réduction du bismuthate de sodium s'écrit

$$NaBiO_3(s) + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons BiO^+ + Na^+ + 2H_2O$$

Le persulfate d'ammonium

Le persulfate d'ammonium $(NH_4)_2S_2O_8$ est également un oxydant puissant. En solution acide, il oxyde le chrome(III) en dichromate, le cérium(III) en cérium(IV) et le manganèse(II) en permanganate. Sa demi-réaction est

$$S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 2SO_4^{2-} \qquad E^0 = +2{,}01\ \text{V}$$

Les oxydations sont catalysées par des traces d'ion argent. L'excès de réactif est facilement détruit par une brève ébullition :

$$2S_2O_8^{2-} + 2H_2O \rightarrow 4SO_4^{2-} + O_2(g) + 4H^+$$

Le peroxyde de sodium et le peroxyde d'hydrogène

Le peroxyde est un oxydant d'emploi commode, qu'il soit sous sa forme Na_2O_2 solide ou sous celle d'une solution diluée de H_2O_2. La demi-réaction du peroxyde d'hydrogène en solution acide est

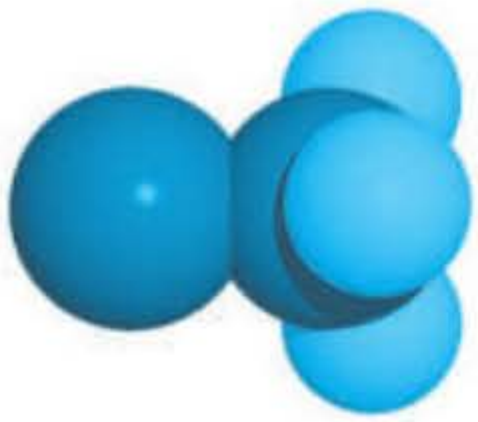
$$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2O \qquad E^0 = +1{,}78\ \text{V}$$

Lorsque l'oxydation est terminée, l'excès de réactif est éliminé par ébullition :

$$2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2(g)$$

20B APPLICATIONS DES RÉDUCTEURS ÉTALONS

Les solutions étalons de la plupart des réducteurs réagissent avec l'oxygène de l'air. Par conséquent, ces réducteurs sont rarement utilisés pour le titrage direct d'analytes oxydants ; on préfère employer des méthodes indirectes. Les deux réducteurs les plus courants, les ions fer(II) et thiosulfate, sont présentés dans les paragraphes suivants.



Modèle moléculaire de l'ion thiosulfate. Le thiosulfate de sodium, autrefois appelé hyposulfite de sodium, est utilisé comme fixateur en photographie, pour extraire l'argent des minerais, comme antidote lors d'empoisonnement au cyanure, comme mordant dans l'industrie des colorants, comme décolorant dans de nombreuses applications, comme soluté en solution sursaturée d'enveloppes chauffantes et, bien sûr, comme réducteur en analyse. L'utilisation du thiosulfate comme fixateur photographique repose sur sa capacité à former des complexes avec l'argent et donc à dissoudre le bromure d'argent non exposé de la surface du film ou du papier photo. Le thiosulfate est souvent utilisé comme déchlorurant pour rendre l'eau d'aquarium sans danger pour les poissons et la vie aquatique.

20B-1 Les solutions de fer(II)

Les solutions de fer(II) se préparent facilement à partir de sulfate d'ammonium-fer(II) hexahydraté, $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (sel de Mohr) ou de sulfate d'éthylènediamine-fer(II) tétrahydraté, $FeC_2H_4(NH_3)_2(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ (sel d'Oesper). L'oxydation du fer(II) par l'oxygène de l'air se produit rapidement dans les solutions neutres mais est inhibée en présence d'acide, la stabilité maximale des solutions étant atteinte en milieu H_2SO_4 environ 0,5 M. Dans le meilleur des cas, la stabilité de ces solutions ne dépasse toutefois pas la journée. De nombreux oxydants se dosent aisément en ajoutant un excès connu de fer(II) étalon à la solution d'analyte et en titrant immédiatement l'excès de réducteur par une solution étalon de dichromate de potassium ou de cérium(IV) (paragraphes 20C-1 et 20C-2). Immédiatement avant ou après le titrage, le rapport volumétrique entre l'oxydant étalon et la solution de fer(II) est déterminé par titrage de quelques prises de cette dernière solution. Cette procédure a été appliquée au dosage des peroxydes organiques, de l'hydroxylamine, du chrome(VI), du cérium(IV), du molybdène(VI), des ions nitrate, chlorate et perchlorate, et de nombreux autres oxydants (voir par exemple les problèmes 20-20 et 20-21).

20B-2 Le thiosulfate de sodium

L'ion thiosulfate $S_2O_3^{2-}$ est un réducteur de force moyenne qui est couramment utilisé pour doser des oxydants par une méthode indirecte impliquant l'iode comme intermédiaire. En présence d'iode, l'ion thiosulfate est oxydé quantitativement en ion tétrathionate $S_4O_6^{2-}$ selon la demi-réaction

$$2S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons S_4O_6^{2-} + 2e^-$$

Lors de sa réaction avec l'iode, chaque ion thiosulfate perd un électron. ›

Seul l'iode n'oxyde quantitativement le thiosulfate qu'en tétrathionate. Les autres oxydants oxydent ce dernier, totalement ou partiellement, en ion sulfate.

Le thiosulfate est l'un des rares réducteurs qui ne soit pas oxydé par l'air. ›

Pour doser un oxydant, on ajoute d'abord un excès indéterminé d'iodure de potassium à la solution légèrement acidifiée. La réduction de l'analyte produit une quantité d'iode qui lui est stœchiométriquement équivalente. L'iode ainsi libéré est ensuite titré par une solution étalon de thiosulfate de sodium, $Na_2S_2O_3$, un des rares réducteurs qui soit stable au contact de l'air. Un exemple d'utilisation de cette méthode est le dosage de l'hypochlorite de sodium dans les agents de blanchiment. Les réactions sont

$$OCl^- + 2I^- + 2H^+ \rightarrow Cl^- + I_2 + H_2O \qquad \text{(avec excès de KI)}$$

$$I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-} \qquad (20\text{-}1)$$

La conversion quantitative de l'ion thiosulfate en ion tétrathionate montrée dans l'équation 20-1 nécessite un pH inférieur à 7. S'il faut titrer des solutions très acides, on évite l'oxydation de l'excès d'iodure par l'air en isolant la solution de l'atmosphère par un gaz inerte, tel que le dioxyde de carbone ou le diazote.

Détection des points de fin de titrage de l'iode par le thiosulfate

On peut détecter visuellement la coloration d'une solution qui est environ $5 \cdot 10^{-6}$ M en I_2, ce qui correspond à moins d'une goutte d'iode 0,05 M dans 100 mL de solution. Si la solution d'analyte est incolore, la disparition de la couleur de l'iode peut servir d'indicateur dans les titrages par le thiosulfate de sodium.

Le plus souvent, les titrages impliquant l'iode s'effectuent en utilisant comme indicateur une suspension d'amidon. La couleur bleu foncé qui apparaît en présence d'iode est due à l'incorporation d'iode dans la chaîne hélicoïdale de β-amylose (**figure 20-2**), un constituant macromoléculaire de la plupart des amidons. L'α-amylose, de structure très apparentée, forme un composé rouge avec l'iode. Cette réaction médiocrement réversible est donc indésirable. L'*amidon soluble* disponible sur le marché est principalement constitué de β-amylose ; les solutions d'indicateur se préparent facilement à partir de ce produit.

Les suspensions aqueuses d'amidon se décomposent en quelques jours, essentiellement sous l'action de bactéries. Les produits de décomposition ont tendance à interférer avec les propriétés de l'indicateur et peuvent aussi être oxydés par l'iode. La décomposition peut être inhibée en préparant et en conservant l'indicateur dans des conditions stériles, et en y ajoutant de l'iodure de mercure(II) ou du chloroforme comme agents bactériostatiques. Le plus simple est de préparer une suspension fraîche de l'indicateur, ce qui ne demande que quelques minutes, le jour même de son utilisation.

L'amidon se décompose de manière irréversible dans les solutions qui contiennent de grandes concentrations en iode. Par conséquent, lors du titrage de solutions d'iode par l'ion thiosulfate, comme pour le dosage indirect d'oxydants, l'addition de l'indicateur est reportée jusqu'à ce que le titrage soit presque terminé, ce qui se marque par un passage de la couleur rouge foncé au jaune pâle. Lorsque les solutions de thiosulfate sont directement titrées par l'iode, l'indicateur peut être introduit dès le début.

L'amidon se décompose dans les solutions très concentrées en I_2. Lorsqu'on titre de telles solutions par $Na_2S_2O_3$, l'addition de l'indicateur doit être retardée jusqu'à ce que la plus grande partie de I_2 ait été réduite.

Stabilité des solutions de thiosulfate de sodium

Bien que les solutions de thiosulfate de sodium résistent à l'oxydation par l'air, elles ont tendance à se décomposer pour donner du soufre et des ions hydrogénosulfite :

$$S_2O_3^{2-} + H^+ \rightarrow HSO_3^- + S(s)$$

Lorsqu'on acidifie fortement du thiosulfate de sodium, un trouble apparaît presque immédiatement par suite de la formation de soufre colloïdal. Même en solution neutre, cette réaction se produit à une vitesse telle que les solutions étalons de thiosulfate de sodium doivent être régulièrement réétalonnées.

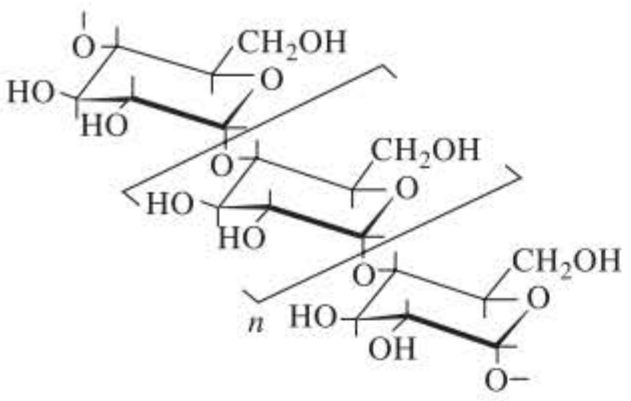
Les paramètres qui influencent la vitesse de cette réaction comprennent le pH, la présence de micro-organismes, la concentration de la solution, la présence d'ions cuivre(II) et l'exposition à la lumière solaire. Sous l'effet de ces facteurs, la concentration d'une solution de thiosulfate peut varier de plusieurs pour cent en quelques semaines. Par contre, des solutions préparées avec grand soin ne nécessitent que des réétalonnages occasionnels. La vitesse de la réaction de décomposition augmente notablement avec l'acidité de la solution.

La principale cause d'instabilité des solutions neutres ou légèrement basiques de thiosulfate est liée à la présence de bactéries qui métabolisent les ions thiosulfate en ions sulfite et sulfate ainsi qu'en soufre élémentaire. Pour minimiser ce problème, on prépare les solutions étalons de réactif dans des conditions relativement stériles. L'activité bactérienne semble minimale aux pH compris entre 9 et 10, ce qui explique, du moins en partie, la plus grande stabilité du réactif en solution légèrement basique. La présence d'un bactéricide, tel que le chloroforme, le benzoate de sodium ou l'iodure de mercure(II), ralentit également la décomposition.

Étalonnage des solutions de thiosulfate

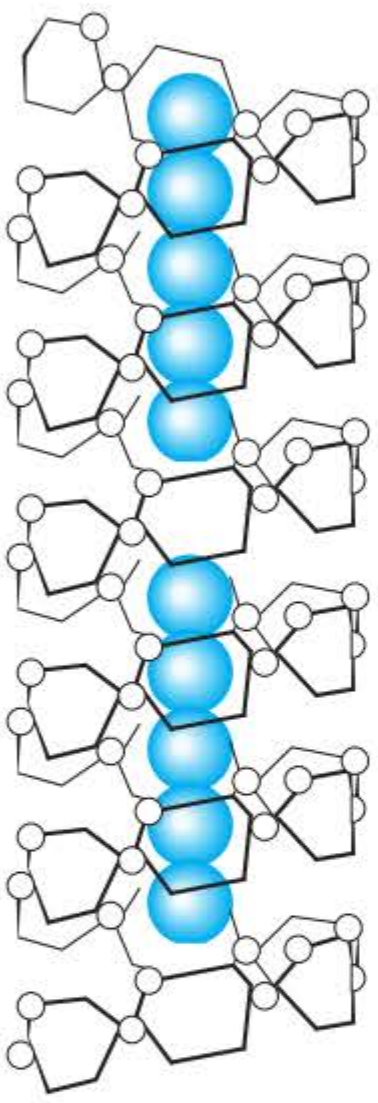
L'iodate de potassium est un excellent étalon primaire pour les solutions de thiosulfate. On en dissout une masse donnée de qualité étalon primaire dans une solution aqueuse contenant un excès d'iodure de potassium. Lorsque le mélange est acidifié par un acide fort, la réaction

$$IO_3^- + 5I^- + 6H^+ \rightarrow 3I_2 + 3H_2O$$



$n > 1000$

(a)



(b)

Figure 20-2 Des milliers de molécules de glucose polymérisent pour former des molécules géantes de β-amylose, comme le montre le schéma (a) ci-dessus. Les molécules de β-amylose ont tendance à s'organiser en structure hélicoïdale. Le schéma (b) montre comment l'espèce linéaire I_5^- (en bleu) s'incorpore dans l'hélice d'amylose. (Reproduit (adapté) avec autorisation d'après R. C. Teitelbaum, S. L. Ruby et T. J. Marks, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1980,** *102*, 3322. Copyright 1980 American Chemical Society.)

se produit instantanément. L'iode libéré est ensuite titré par la solution de thiosulfate. Les facteurs stœchiométriques impliqués sont

$$1 \text{ mol } IO_3^- \equiv 3 \text{ mol } I_2 \equiv 6 \text{ mol } S_2O_3^{2-}$$

EXEMPLE 20-1

Une solution de thiosulfate de sodium a été étalonnée en dissolvant 0,1210 g de KIO_3 (214,00 g/mol) dans l'eau, en ajoutant un grand excès de KI et en acidifiant par HCl. L'iode libéré a nécessité 41,64 mL de solution de thiosulfate pour décolorer le complexe bleu iode-amidon. Calculez la molarité du $Na_2S_2O_3$.

Solution

$$\text{quantité de } Na_2S_2O_3 = 0{,}1210 \cancel{\text{ g KIO}_3} \times \frac{1 \cancel{\text{ mmol KIO}_3}}{0{,}21400 \cancel{\text{ g KIO}_3}} \times \frac{6 \text{ mmol } Na_2S_2O_3}{\cancel{\text{mmol KIO}_3}}$$

$$= 3{,}3925 \text{ mmol } Na_2S_2O_3$$

$$c_{Na_2S_2O_3} = \frac{3{,}3925 \text{ mmol } Na_2S_2O_3}{41{,}64 \text{ mL } Na_2S_2O_3} = 0{,}08147 \text{ M}$$

D'autres étalons primaires conviennent pour le thiosulfate de sodium, comme le dichromate de potassium, le bromate de potassium, l'hydrogénoïodate de potassium, l'hexacyanoferrate(III) de potassium et le cuivre métallique. Toutes ces espèces libèrent des quantités stœchiométriques d'iode lorsqu'on les traite par un excès d'iodure de potassium.

Applications des solutions de thiosulfate de sodium

De nombreuses substances peuvent être dosées par la méthode indirecte comprenant un titrage par le thiosulfate ; quelques exemples d'applications sont résumés dans le **tableau 20-2**.

TABLEAU 20-2

Quelques applications du thiosulfate de sodium comme réducteur

Analyte	Demi-réaction	Milieu
IO_4^-	$IO_4^- + 8H^+ + 7e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}I_2 + 4H_2O$	Solution acide
	$IO_4^- + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons IO_3^- + H_2O$	Solution neutre
IO_3^-	$IO_3^- + 6H^+ + 5e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}I_2 + 3H_2O$	Acide fort
BrO_3^-, ClO_3^-	$XO_3^- + 6H^+ + 6e^- \rightleftharpoons X^- + 3H_2O$	Acide fort
Br_2, Cl_2	$X_2 + 2I^- \rightleftharpoons I_2 + 2X^-$	
NO_2^-	$HNO_2 + H^+ + e^- \rightleftharpoons NO(g) + H_2O$	
Cu^{2+}	$Cu^{2+} + I^- + e^- \rightleftharpoons CuI(s)$	
O_2	$O_2(g) + 4Mn(OH)_2(s) + 2H_2O \rightleftharpoons 4Mn(OH)_3(s)$	Solution basique
	$Mn(OH)_3(s) + 3H^+ + e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 3H_2O$	Solution acide
O_3	$O_3(g) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons O_2(g) + H_2O$	
Peroxydes organiques	$ROOH + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons ROH + H_2O$	

20C APPLICATIONS DES OXYDANTS ÉTALONS

Le **tableau 20-3** résume les propriétés des cinq oxydants les plus utilisés en volumétrie. Notez que les potentiels rédox standard de ces réactifs sont compris entre + 0,5 et + 1,5 V. Le choix sera dicté par le pouvoir réducteur de l'analyte considéré, la vitesse de réaction entre l'oxydant et l'analyte, la stabilité des solutions étalons d'oxydant, le coût et la possibilité de disposer ou non d'un indicateur satisfaisant.

20C-1 Les oxydants puissants : le permanganate et le cérium(IV)

Les solutions d'ions permanganate et d'ions cérium(IV) sont des oxydants puissants dont les utilisations sont similaires. Les deux demi-réactions sont

$$MnO_4^- + 5e^- + 8H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O \qquad E^0 = +1{,}51\ V$$

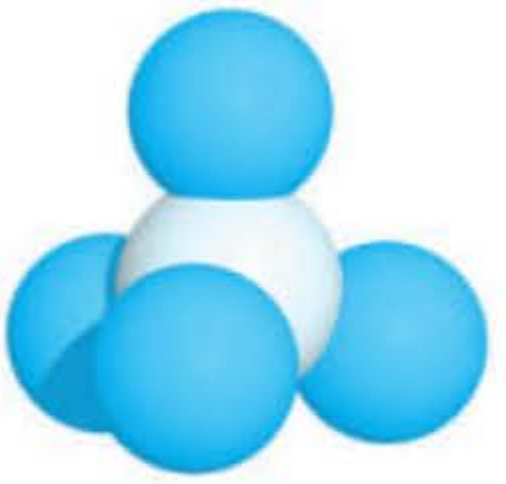
$$Ce^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ce^{3+} \qquad E^{0\prime} = +1{,}44\ V\ (H_2SO_4\ 1\ M)$$

Le potentiel conditionnel du cérium(IV) est donné pour des solutions 1 M en acide sulfurique. Dans l'acide perchlorique 1 M et l'acide nitrique 1 M, les potentiels valent respectivement 1,70 V et 1,61 V. Les solutions de cérium(IV) dans ces deux derniers acides ne sont pas très stables et leur utilisation est donc limitée.

La demi-réaction indiquée pour l'ion permanganate ne se produit que dans des solutions qui sont au moins 0,1 M en acide fort. En milieu moins acide, Mn(III), Mn(IV) ou Mn(VI) peuvent être produits selon les cas.

Comparaison des deux réactifs

Les solutions de permanganate et de cérium(IV) ont pratiquement le même pouvoir oxydant. Toutefois, les solutions de cérium(IV) dans l'acide sulfurique sont indéfiniment stables, alors que les solutions de permanganate se décomposent lentement et



Modèle moléculaire de l'ion permanganate, MnO_4^-. En plus de son utilisation comme réactif analytique, généralement sous forme de sel de potassium, le permanganate est largement utilisé comme oxydant en synthèse organique. On l'emploie comme décolorant des graisses, des huiles, du coton, de la soie et d'autres fibres. On l'utilise aussi comme antiseptique et anti-infectieux, dans les trousses de secours, pour détruire les matières organiques dans les étangs à poisson, dans la fabrication des circuits imprimés, pour neutraliser les effets de la roténone, un pesticide, et pour épurer les gaz d'évacuation dans le dosage du mercure. Le permanganate de potassium solide réagit violemment avec les matières organiques et cette réaction est souvent utilisée en démonstration au cours de chimie générale. Pour explorer ces applications et d'autres utilisations du permanganate, utilisez un navigateur et recherchez *permanganate uses*.

TABLEAU 20-3

Quelques oxydants courants utilisés comme solutions étalons

Formule du réactif	Produit de réduction	Potentiel standard/V	Étalonné par	Indicateur*	Stabilité†
Permanganate de potassium, $KMnO_4$	Mn^{2+}	+ 1,51	$Na_2C_2O_4$, Fe, As_2O_3	MnO_4^-	(b)
Cérium(IV), Ce^{4+}	Ce^{3+}	+ 1,44‡	$Na_2C_2O_4$, Fe, As_2O_3	(1)	(a)
Bromate de potassium, $KBrO_3$	Br^-	+ 1,44	pesée directe	(2)	(a)
Dichromate de potassium, $K_2Cr_2O_7$	Cr^{3+}	+ 1,33	pesée directe, Fe	(3)	(a)
Iode, I_2	I^-	+ 0,536	$BaS_2O_3 \cdot H_2O$, $Na_2S_2O_3$	amidon	(c)

* (1) complexe fer(II)-phénanthroline-1,10 (ferroïne) ; (2) α-naphtoflavone ; (3) acide diphénylaminosulfonique.
† (a) Indéfiniment stable ; (b) modérément stable, nécessite un étalonnage régulier ; (c) plus instable, nécessite un étalonnage fréquent.
‡ $E^{0\prime}$ dans H_2SO_4 1 M.

nécessitent donc des réétalonnages réguliers. De plus, les solutions de cérium(IV) dans l'acide sulfurique n'oxydent pas l'ion chlorure et peuvent être utilisées pour titrer des solutions d'analyte dans l'acide chlorhydrique. Par contre, on ne peut pas utiliser l'ion permanganate avec des solutions d'acide chlorhydrique à moins de prendre des précautions spéciales pour empêcher la lente oxydation de l'ion chlorure qui conduit à une surconsommation de réactif étalon. Un avantage supplémentaire du cérium(IV) est que l'on dispose d'un sel de qualité étalon primaire, ce qui permet la préparation directe de solutions étalons.

Malgré les avantages des solutions de cérium(IV) sur les solutions de permanganate, ces dernières sont beaucoup plus utilisées. Une des raisons en est que la couleur des solutions de permanganate est assez intense pour servir d'indicateur dans les titrages. Un deuxième motif de préférence est leur faible coût. Un litre de solution de permanganate 0,02 M ne coûte qu'environ 10% de ce que vaut un litre de cérium(IV) de concentration équivalente (1% si on utilise comme réactif du cérium(IV) de qualité étalon primaire). Un autre inconvénient des solutions de cérium(IV) est leur tendance à former des sels basiques très peu solubles dans des solutions d'acide fort de concentration inférieure à 0,1 M.

Détection des points de fin de titrage

L'intense coloration violette des solutions de permanganate de potassium peut servir d'indicateur dans la plupart des titrages. Il suffit de 0,01 à 0,02 mL d'une solution 0,02 M pour colorer 100 mL d'eau de façon perceptible. Si la solution de permanganate est très diluée, l'addition d'acide diphénylaminosulfonique ou du complexe fer(II)-phénanthroline-1,10 (voir tableau 19-3) donne un point de fin de titrage plus net.

Le point de fin de titrage du permanganate n'est pas permanent, car l'excès d'ions permanganate réagit lentement avec les ions manganèse(II) présents en assez grande concentration à l'équivalence :

$$2MnO_4^- + 3Mn^{2+} + 2H_2O \rightarrow 5MnO_2(s) + 4H^+$$

La constante d'équilibre de cette réaction vaut environ 10^{47}, ce qui indique que la concentration d'équilibre de l'ion permanganate est extrêmement faible, même en milieu très acide. Toutefois, la vitesse de cette réaction est si faible que la coloration ne s'estompe de manière appréciable qu'au bout d'environ 30 secondes.

Les solutions de cérium(IV) sont jaune-orange, mais leur coloration n'est pas assez intense pour servir d'indicateur. Pour effectuer ces titrages, on dispose de plusieurs indicateurs d'oxydoréduction. Les plus utilisés sont le complexe fer(II)-phénanthroline-1,10 ou l'un de ses dérivés substitués (voir tableau 19-3).

Préparation et stabilité des solutions étalons

Les solutions aqueuses de permanganate de potassium ne sont pas rigoureusement stables car l'ion a tendance à oxyder l'eau :

$$4MnO_4^- + 2H_2O \rightarrow 4MnO_2(s) + 3O_2(g) + 4OH^-$$

Bien que la constante d'équilibre de cette réaction indique que la formation des produits est très favorisée, les solutions de permanganate sont relativement stables si elles sont préparées avec soin, car cette réaction de décomposition est lente. Elle est catalysée par la lumière, la chaleur, les acides, les bases, le manganèse(II) et le dioxyde de manganèse lui-même.

On peut préparer des solutions relativement stables d'ions permanganate si les effets de ces catalyseurs sont minimisés, particulièrement ceux du dioxyde de manganèse. Le dioxyde de manganèse est un contaminant du permanganate de potassium solide, même de qualité supérieure. En outre, ce composé se forme dans les solutions de réactif fraîchement préparées par suite de l'oxydation des matières organiques et des poussières présentes dans l'eau utilisée pour préparer la solution. Si l'on élimine le dioxyde de manganèse par filtration avant l'étalonnage, la stabilité des solutions de permanganate est nettement améliorée. Avant de filtrer la solution, on la laisse reposer pendant environ 24 heures ou on la chauffe brièvement de façon à accélérer l'oxydation des traces organiques présentes dans l'eau distillée et désionisée. On ne peut pas utiliser de papier pour la filtration, car l'ion permanganate l'attaque en formant encore plus de dioxyde de manganèse.

Les solutions de permanganate sont relativement stables à condition d'être exemptes de dioxyde de manganèse et d'être conservées à l'abri de la lumière.

Les solutions étalons de permanganate doivent être conservées dans l'obscurité. Il faut les filtrer et les réétalonner si des traces de solide apparaissent dans la solution ou sur les parois du flacon de conservation. Un réétalonnage hebdomadaire ou bimensuel constitue une mesure de précaution utile.

On ne peut jamais chauffer les solutions étalons de permanganate car elles se décomposent en oxydant l'eau. Cette décomposition ne peut pas être compensée par l'utilisation d'un blanc. Par contre, on ne commet pas d'erreur en titrant des solutions acides et chaudes de réducteurs par le permanganate, à condition que le réactif soit ajouté lentement de manière à en éviter de trop grands excès locaux.

ENCADRÉ 20-1

Dosage du chrome dans des échantillons d'eau

Le chrome est un métal important dans le contrôle des échantillons environnementaux. Ce n'est pas seulement la quantité totale de chrome qui est intéressante, mais son état d'oxydation est aussi très important. Dans l'eau, le chrome peut exister sous forme Cr(III) ou Cr(VI). Le chrome(III) est un nutriment essentiel et n'est pas toxique. Par contre, le chrome(VI) est un cancérigène reconnu. Dès lors, le dosage des quantités de chrome présent dans chacun de ces états d'oxydation est souvent plus intéressant que la teneur totale en chrome. Il existe plusieurs méthodes valables pour doser sélectivement le chrome(VI). Une des plus populaires implique l'oxydation du réactif 1,5-diphénylcarbazide par le Cr(VI) en milieu acide. La réaction produit un chélate rouge-violet du Cr(III) et du 1,5-diphénylcarbazide qui peut être détecté par colorimétrie. La réaction directe entre le Cr(III) et le réactif est tellement lente qu'on ne mesure essentiellement que le Cr(VI). Pour doser le Cr(III), on oxyde l'échantillon à l'aide de permanganate en solution alcaline pour transformer tout le Cr(III) en Cr(VI). L'excès d'oxydant est éliminé à l'aide d'azoture de sodium. On effectue une nouvelle mesure colorimétrique pour doser le chrome total [le Cr(VI) présent au départ et celui formé par l'oxydation du Cr(III)]. La quantité de Cr(III) présent s'obtient alors en soustrayant la quantité de Cr(VI) obtenue dans la première mesure de la quantité de chrome totale obtenue après l'oxydation au permanganate. Notez que dans ce cas, on utilise le permanganate comme agent oxydant auxiliaire.

Le chrome a longtemps été apprécié pour sa beauté comme revêtement poli des métaux (voir photo) et pour ses propriétés anticorrosives sur l'acier inoxydable et d'autres alliages. À l'état de traces, le chrome (III) est un nutriment essentiel. Le chrome (VI) sous forme de dichromate de sodium est encore utilisé en solution aqueuse comme inhibiteur de corrosion dans des processus industriels à grande échelle. Voir note dans la marge de la page 523 pour plus de détails sur le chrome.

© Don Conrard/CORBIS

EXEMPLE 20-2

Décrivez comment préparer 2,0 L d'une solution de $KMnO_4$ environ 0,010 M (158,03 g/mol).

Solution

$$\text{masse de } KMnO_4 \text{ nécessaire} = 2{,}0 \text{ L} \times \frac{0{,}010 \text{ mol } KMnO_4}{\text{L}} \times \frac{158{,}03 \text{ g } KMnO_4}{\text{mol } KMnO_4}$$

$$= 3{,}16 \text{ g } KMnO_4$$

Dissoudre environ 3,2 g de $KMnO_4$ dans un peu d'eau. Après dissolution complète, ajouter de l'eau pour amener le volume à environ 2,0 L. Porter la solution à l'ébullition pendant quelques minutes et laisser refroidir. Filtrer sur creuset filtrant et conserver dans une bouteille opaque propre.

Les composés les plus utilisés pour préparer des solutions de cérium(IV) figurent dans le **tableau 20-4**. Le nitrate d'ammonium-cérium(IV) de qualité étalon primaire est disponible sur le marché et peut être utilisé pour préparer des solutions étalons directement par pesée. On utilise le plus couramment le nitrate d'ammonium-cérium(IV) ou l'hydroxyde de cérium(IV) pour analyse, moins coûteux, pour

TABLEAU 20-4

Composés du cérium(IV) utilisés en analyse

Nom	Formule	Masse molaire
Nitrate d'ammonium-cérium(IV)	$Ce(NO_3)_4 \cdot 2NH_4NO_3$	548,2
Sulfate d'ammonium-cérium(IV)	$Ce(SO_4)_2 \cdot 2(NH_4)_2SO_4 \cdot 2H_2O$	632,6
Hydroxyde de cérium(IV)	$Ce(OH)_4$	208,1
Hydrogénosulfate de cérium(IV)	$Ce(HSO_4)_4$	528,4

préparer des solutions qui doivent ensuite être étalonnées. Quel que soit le réactif, il est dissous dans une solution qui est au moins 0,1 M en acide sulfurique afin d'éviter la précipitation de sels basiques. Les solutions de cérium(IV) dans l'acide sulfurique sont particulièrement stables et peuvent être conservées pendant des mois ou chauffées à 100°C pendant des périodes prolongées sans variation de concentration.

Étalonnage des solutions de permanganate et de cérium(IV)

L'oxalate de sodium est couramment utilisé comme étalon primaire. En solution acide, l'ion oxalate se transforme en sa forme acide non dissociée. Sa réaction avec l'ion permanganate peut donc être décrite par

$$2MnO_4^- + 5H_2C_2O_4 + 6H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 10CO_2(g) + 8H_2O$$

La réaction entre l'ion permanganate et l'acide oxalique est complexe. Sa vitesse reste faible même à température élevée, sauf en présence de manganèse(II) comme catalyseur. Ainsi, lorsqu'on ajoute les premiers millilitres de permanganate étalon à une solution chaude d'acide oxalique, il se passe plusieurs secondes avant que la coloration de l'ion permanganate disparaisse. Au fur et à mesure de l'augmentation de la concentration en manganèse(II), la réaction devient de plus en plus rapide par **autocatalyse**.

L'**autocatalyse** est un type de catalyse dans lequel un produit catalyse sa propre réaction de formation. Il s'ensuit que la vitesse réactionnelle augmente au cours du temps.

Lorsqu'on titre des solutions d'oxalate de sodium entre 60 et 90°C, la consommation de permanganate est de 0,1 à 0,4% plus faible que la valeur théorique, probablement à cause de l'oxydation par l'air d'une partie de l'acide oxalique. Cette petite erreur peut être évitée en ajoutant à une solution froide d'oxalate 90 à 95% du permanganate nécessaire. Après réaction complète du permanganate (indiquée par la disparition de la coloration), la solution est chauffée jusqu'à environ 60°C et titrée jusqu'à la persistance de la couleur rose pendant environ 30 secondes. L'inconvénient de cette méthode est qu'elle nécessite la connaissance préalable de la concentration de la solution de permanganate afin de pouvoir déterminer le volume à ajouter. Dans la plupart des cas, le titrage direct de la solution chaude d'acide oxalique fournit des résultats satisfaisants (généralement 0,2 à 0,3% trop élevés). Pour obtenir une meilleure exactitude, le titrage direct à chaud d'une prise d'étalon primaire peut précéder le titrage de quelques prises pour lesquelles la solution n'est chauffée qu'à l'approche du terme.

L'oxalate de sodium s'utilise aussi beaucoup pour étalonner les solutions de cérium(IV). La réaction entre Ce^{4+} et $H_2C_2O_4$ est

$$2Ce^{4+} + H_2C_2O_4 \rightarrow 2Ce^{3+} + 2H^+ + 2CO_2(g)$$

L'étalonnage du cérium(IV) par l'oxalate de sodium s'effectue généralement à 50°C dans une solution d'acide chlorhydrique contenant du monochlorure d'iode comme catalyseur.

Les solutions de $KMnO_4$ et de Ce^{4+} peuvent également être étalonnées à l'aide de fil de fer de qualité électrolytique ou avec de l'iodure de potassium.

EXEMPLE 20-3

On désire étalonner la solution de l'exemple 20-2 par du $Na_2C_2O_4$ étalon primaire (134,00 g/mol). Si l'on veut utiliser entre 30 et 45 mL de réactif pour le titrage, quelle masse d'étalon primaire faut-il prendre ?

Solution

Pour 30 mL de titrant :

$$\text{quantité de } KMnO_4 = 30 \text{ mL } \cancel{KMnO_4} \times \frac{0{,}010 \text{ mmol } KMnO_4}{\text{mL } \cancel{KMnO_4}}$$

$$= 0{,}30 \text{ mmol } KMnO_4$$

$$\text{masse de } Na_2C_2O_4 = 0{,}30 \text{ } \cancel{\text{mmol } KMnO_4} \times \frac{5 \text{ } \cancel{\text{mmol } Na_2C_2O_4}}{2 \text{ } \cancel{\text{mmol } KMnO_4}}$$

$$\times \frac{0{,}134 \text{ g } Na_2C_2O_4}{\cancel{\text{mmol } Na_2C_2O_4}}$$

$$= 0{,}101 \text{ g } Na_2C_2O_4$$

En procédant de la même manière, on trouve pour 45 mL :

$$\text{masse de } Na_2C_2O_4 = 45 \times 0{,}010 \times \frac{5}{2} \times 0{,}134 = 0{,}151 \text{ g } Na_2C_2O_4$$

Les échantillons d'étalon primaire doivent donc peser entre 0,10 et 0,15 g.

EXEMPLE 20-4

Il faut exactement 33,31 mL de la solution de l'exemple 20-2 pour titrer un échantillon de 0,1278 g de $Na_2C_2O_4$ étalon primaire. Quelle est la molarité de la solution de $KMnO_4$?

Solution

$$\text{quantité de } Na_2C_2O_4 = 0{,}1278 \text{ g } \cancel{Na_2C_2O_4} \times \frac{1 \text{ mmol } Na_2C_2O_4}{0{,}13400 \text{ g } \cancel{Na_2C_2O_4}}$$

$$= 0{,}95373 \text{ mmol } Na_2C_2O_4$$

$$c_{KMnO_4} = 0{,}95373 \text{ } \cancel{\text{mmol } Na_2C_2O_4} \times \frac{2 \text{ mmol } KMnO_4}{5 \text{ } \cancel{\text{mmol } Na_2C_2O_4}} \times \frac{1}{33{,}31 \text{ mL } KMnO_4}$$

$$= 0{,}01145 \text{ M}$$

Utilisations des solutions de permanganate et de cérium(IV)

Le **tableau 20-5** donne quelques-unes des nombreuses applications des solutions de permanganate et de cérium(IV) au dosage volumétrique d'espèces inorganiques. Ces deux réactifs sont également utilisables pour le dosage de composés organiques possédant des groupements fonctionnels oxydables.

TABLEAU 20-5

Quelques applications des solutions de permanganate et de cérium(IV)

Analyte	Demi-réaction	Conditions opératoires
Sn	$Sn^{2+} \rightleftharpoons Sn^{4+} + 2e^-$	Préréduction par Zn
H_2O_2	$H_2O_2 \rightleftharpoons O_2(g) + 2H^+ + 2e^-$	
Fe	$Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + e^-$	Préréduction par $SnCl_2$ ou par colonne de Jones ou de Walden
$Fe(CN)_6^{4-}$	$Fe(CN)_6^{4-} \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{3-} + e^-$	
V	$VO^{2+} + 3H_2O \rightleftharpoons V(OH)_4^+ + 2H^+ + e^-$	Préréduction par l'amalgame de Bi ou par SO_2
Mo	$Mo^{3+} + 4H_2O \rightleftharpoons MoO_4^{2-} + 8H^+ + 3e^-$	Préréduction par colonne de Jones
W	$W^{3+} + 4H_2O \rightleftharpoons WO_4^{2-} + 8H^+ + 3e^-$	Préréduction par Zn ou par Cd
U	$U^{4+} + 2H_2O \rightleftharpoons UO_2^{2+} + 4H^+ + 2e^-$	Préréduction par colonne de Jones
Ti	$Ti^{3+} + H_2O \rightleftharpoons TiO^{2+} + 2H^+ + e^-$	Préréduction par colonne de Jones
$H_2C_2O_4$	$H_2C_2O_4 \rightleftharpoons 2CO_2 + 2H^+ + 2e^-$	
Mg, Ca, Zn, Co, Pb, Ag	$H_2C_2O_4 \rightleftharpoons 2CO_2 + 2H^+ + 2e^-$	Les oxalates métalliques très peu solubles sont filtrés, lavés et dissous dans l'acide ; l'acide oxalique libéré est titré
HNO_2	$HNO_2 + H_2O \rightleftharpoons NO_3^- + 3H^+ + 2e^-$	15 min de réaction ; l'excès de $KMnO_4$ est titré en retour
K	$K_2NaCo(NO_2)_6 + 6H_2O \rightleftharpoons Co^{2+} + 6NO_3^- + 12H^+ + 2K^+ + Na^+ + 11e^-$	Le précipité de $K_2NaCo(NO_2)_6$ est filtré et dissous dans $KMnO_4$; l'excès de $KMnO_4$ est titré en retour
Na	$U^{4+} + 2H_2O \rightleftharpoons UO_2^{2+} + 4H^+ + 2e^-$	Le précipité de $NaZn(UO_2)_3(OAc)_9$ est filtré, lavé et dissous ; U est dosé comme indiqué plus haut

EXEMPLE 20-5

Dans les pharmacies, on vend comme désinfectant des solutions aqueuses contenant environ 3% (*m/m*) de H_2O_2. Proposez une méthode pour déterminer la teneur en peroxyde de l'une de ces préparations en utilisant la solution étalon décrite dans les exemples 20-3 et 20-4. On souhaite utiliser entre 35 et 45 mL de réactif par titrage. La réaction est

$$5H_2O_2 + 2MnO_4^- + 6H^+ \rightarrow 5O_2(g) + 2Mn^{2+} + 8H_2O$$

Solution

La quantité de $KMnO_4$ présente dans 35 mL à 45 mL est comprise entre

$$\text{quantité de } KMnO_4 = 35 \text{ mL } KMnO_4 \times \frac{0{,}01145 \text{ mmol } KMnO_4}{\text{mL } KMnO_4}$$

$$= 0{,}401 \text{ mmol } KMnO_4$$

et

$$\text{quantité de } KMnO_4 = 45 \times 0{,}01145 = 0{,}515 \text{ mmol } KMnO_4$$

La quantité de H_2O_2 consommée par 0,401 mmol de $KMnO_4$ vaut

$$\text{quantité de } H_2O_2 = 0{,}401 \text{ mmol } KMnO_4 \times \frac{5 \text{ mmol } H_2O_2}{2 \text{ mmol } KMnO_4}$$

$$= 1{,}00 \text{ mmol } H_2O_2$$

et

$$\text{quantité de } H_2O_2 = 0{,}515 \times \frac{5}{2} = 1{,}29 \text{ mmol } H_2O_2$$

Les prises doivent donc contenir entre 1,00 et 1,29 mmol H_2O_2, soit

$$\text{masse d'échantillon} = 1{,}00 \text{ mmol } H_2O_2 \times \frac{0{,}03401 \text{ g } H_2O_2}{\text{mmol } H_2O_2} \times \frac{100 \text{ g échantillon}}{3 \text{ g } H_2O_2}$$
$$= 1{,}1 \text{ g d'échantillon}$$

à

$$\text{masse d'échantillon} = 1{,}29 \times 0{,}03401 \times \frac{100}{3} = 1{,}5 \text{ g d'échantillon}$$

Les masses des prises doivent donc être comprises entre 1,1 et 1,5 g. Il faut les dissoudre dans environ 75 mL à 100 mL d'eau et légèrement acidifier par H_2SO_4 avant de titrer.

ENCADRÉ 20-2

Les antioxydants[4]

L'oxydation peut avoir de effets néfastes sur les cellules et les tissus du corps humain. Il existe de nombreuses preuves que des espèces réactives de l'oxygène et de l'azote, comme l'ion superoxyde O_2^-, le radical hydroxyle OH•, les radicaux peroxyles RO_2•, les radicaux alkoxyles RO•, l'oxyde nitrique NO• et le dioxyde nitrique NO_2•, endommagent les cellules et d'autres composants du corps. Un groupe de composés appelés **antioxydants** peuvent contribuer à contrecarrer l'influence des espèces réactives de l'oxygène et de l'azote. Les antioxydants sont des agents réducteurs si facilement oxydables qu'ils peuvent protéger de l'oxydation d'autres composés présents dans le corps. Les antioxydants courants comprennent les vitamines A, C et E, des minéraux tels que le sélénium, et des plantes comme le ginkgo, le romarin et le chardon argenté.

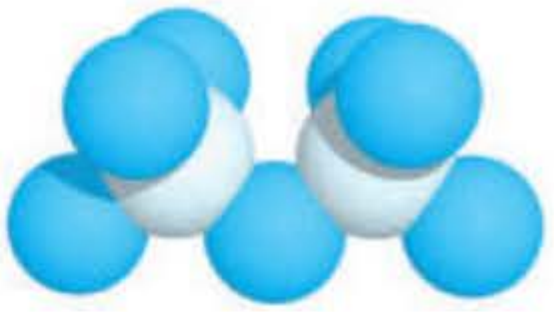
On a proposé plusieurs mécanismes d'action des antioxydants. La présence d'antioxydants peut d'abord conduire à une diminution de la formation d'espèces réactives de l'oxygène et de l'azote. Les antioxydants peuvent aussi capturer les espèces réactives ou leurs précurseurs. La vitamine E est un exemple de ce comportement car elle inhibe l'oxydation des lipides en réagissant avec des intermédiaires radicaux formés à partir d'acides gras polyinsaturés. Certains antioxydants peuvent se lier aux ions métalliques nécessaires à la catalyse de la formation des oxydants réactifs. D'autres antioxydants peuvent réparer les dommages causés par oxydation aux biomolécules ou peuvent influencer des enzymes qui catalysent les mécanismes de réparation.

On pense que la vitamine E, ou α-tocophérol, prévient l'artériosclérose, accélère la guérison des blessures et protège les tissus pulmonaires contre les polluants inhalés. Elle peut aussi réduire le risque de maladies cardiaques et prévenir le vieillissement prématuré de la peau. Les chercheurs supposent que la vitamine E a beaucoup d'autres effets bénéfiques allant de l'atténuation de l'arthrite rhumatoïde à la prévention de la cataracte. La plupart d'entre nous absorbent suffisamment de vitamine E par l'alimentation et n'ont pas besoin de suppléments. Les légumes verts, les noix, les huiles végétales, les fruits de mer, les œufs et les avocats sont des aliments riches en vitamine E.

Modèle moléculaire de la vitamine E.

[4]B. Halliwell, *Nutr. Rev.*, **1997**, *55*(1), S44, **DOI:** 10.1111/j.1753-4887.tb06100.x.

Le sélénium possède des effets antioxydants qui complètent ceux de la vitamine E. Le sélénium est un constituant nécessaire de plusieurs enzymes qui éliminent des oxydants réactifs. Ce métal peut renforcer la fonction immunologique et neutraliser certains métaux lourds toxiques. Il peut aussi contribuer à empêcher les maladies cardiaques et certains cancers. Parmi les aliments constituant de bonnes sources de sélénium, on note les céréales complètes, les asperges, l'ail, les œufs, les champignons, les viandes maigres et les fruits de mer. En général, l'alimentation fournit suffisamment de sélénium pour assurer une bonne santé. Des suppléments ne devront être pris que sur prescription médicale, car des doses trop élevées peuvent être toxiques.



Modèle moléculaire de l'ion dichromate. Depuis de nombreuses années, le dichromate est utilisé comme oxydant puissant dans presque tous les domaines de la chimie, que ce soit sous forme de sel d'ammonium, de potassium ou de sodium. En plus de son utilisation comme étalon primaire en chimie analytique, on l'emploie comme oxydant en synthèse organique, comme pigment dans les peintures, les colorants et l'industrie photographique, comme agent de blanchiment et comme inhibiteur de corrosion. La solution d'acide chromique obtenue à partir de dichromate de sodium et d'acide sulfurique fut un temps le meilleur réactif pour nettoyer la verrerie. Le dichromate a été utilisé comme réactif analytique dans l'alcootest Breathalyzer®, mais ces dernières années, ces appareils sont remplacés en grande partie par des analyseurs basés sur l'absorption des rayonnements infrarouge. Les premières photos en couleur utilisaient les couleurs des composés du chrome dans le procédé dit à la gomme bichromatée, mais l'ont remplacé par des réactions basées sur le bromure d'argent. L'emploi des composés du chrome en général et du dichromate en particulier a diminué au cours de la dernière décennie à cause de la découverte du caractère carcinogène des composés du chrome. Malgré ce danger, on produit et on consomme chaque année dans l'industrie plusieurs millions de livres de composés de chrome. Avant d'utiliser du dichromate au laboratoire, lisez la fiche de sécurité (*Material Safety Data Sheet*) du dichromate de potassium et explorez ses propriétés chimiques, toxicologiques et carcinogènes. Respectez toutes les consignes de sécurité en manipulant ce produit chimique utile, mais potentiellement dangereux à l'état solide comme en solution.

20C-2 Le dichromate de potassium

Dans ses applications analytiques, l'ion dichromate est réduit en ion chrome(III) de couleur verte :

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O \qquad E^0 = +1{,}33\ V$$

Les titrages par le dichromate s'effectuent généralement dans des solutions qui sont environ 1 M en acide chlorhydrique ou sulfurique. Dans ces milieux, le potentiel conditionnel de la demi-réaction est compris entre + 1,0 et + 1,1 V.

Les solutions de dichromate de potassium sont indéfiniment stables, on peut les faire bouillir sans qu'elles se décomposent et elles ne réagissent pas avec l'acide chlorhydrique. De plus, le réactif étalon primaire est disponible sur le marché à faible coût. Les inconvénients du dichromate par rapport aux ions cérium(IV) et permanganate résultent de son potentiel rédox plus faible et de la lenteur de sa réaction avec certains réducteurs.

Préparation des solutions de dichromate

Dans la plupart des cas, le dichromate de potassium de qualité analytique est suffisamment pur pour permettre la préparation directe de solutions étalons, le solide étant simplement séché entre 150°C et 200°C avant d'être pesé.

La couleur orange des solutions de dichromate n'est pas assez intense pour servir à détecter le point de fin de titrage. Toutefois, l'acide diphénylaminosulfonique (voir tableau 19-3) constitue un excellent indicateur pour le titrage de ce réactif. La forme oxydée de l'indicateur est violette et sa forme réduite est pratiquement incolore ; dès lors, le virage observé dans un titrage direct est le passage du vert du chrome(III) au violet.

Utilisation des solutions de dichromate de potassium

Le dichromate est surtout utilisé pour le titrage volumétrique du fer(II) basé sur la réaction

$$Cr_2O_7^{2-} + 6Fe^{2+} + 14H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 6Fe^{3+} + 7H_2O$$

Ce titrage s'effectue souvent en présence de faibles concentrations d'acide chlorhydrique.

La réaction du dichromate avec le fer(II) a été largement utilisée pour le dosage indirect de nombreux oxydants. Dans ces analyses, on ajoute un volume connu de fer(II) en excès à une solution acide de l'analyte. L'excès de fer(II) est ensuite titré en retour

❮ Les solutions étalons de $K_2Cr_2O_7$ présentent le grand avantage d'être indéfiniment stables et de ne pas oxyder HCl. De plus, la qualité étalon primaire est disponible à faible coût.

par du dichromate de potassium étalon (voir paragraphe 20B-1). La solution de fer(II) doit être titrée en même temps que la solution de l'analyte, en raison de son oxydation progressive par l'oxygène de l'air. Cette méthode est utilisée pour le dosage des ions nitrate, chlorate, permanganate et dichromate ainsi que des peroxydes organiques et de plusieurs autres oxydants.

EXEMPLE 20-6

Un échantillon de 5,00 mL de cognac est dilué dans une fiole jaugée de 1,000 L. L'éthanol (C_2H_5OH) contenu dans une prise de 25,0 mL de la solution diluée est distillé et recueilli dans 50,00 mL de $K_2Cr_2O_7$ 0,02000 M, puis oxydé en acide acétique par chauffage :

$$3C_2H_5OH + 2Cr_2O_7^{2-} + 16H^+ \rightarrow 4Cr^{3+} + 3CH_3COOH + 11H_2O$$

Après refroidissement, on prélève à la pipette 20,00 mL d'une solution de Fe^{2+} 0,1253 M que l'on ajoute à la solution. L'excès de Fe^{2+} est ensuite titré par 7,46 mL de $K_2Cr_2O_7$ étalon jusqu'au virage de l'acide diphénylaminosulfonique. Calculez le pourcentage (*m*/*v*) en C_2H_5OH (46,07 g/mol) du cognac.

Solution

Dans ce cas,

quantité totale de $K_2Cr_2O_7$

$$= (50{,}00 + 7{,}46)\ \cancel{\text{mL } K_2Cr_2O_7} \times 0{,}02000\ \frac{\text{mmol } K_2Cr_2O_7}{\cancel{\text{mL } K_2Cr_2O_7}}$$

$$= 1{,}1492\ \text{mmol } K_2Cr_2O_7$$

quantité de $K_2Cr_2O_7$ consommée par Fe^{2+}

$$= 20{,}00\ \cancel{\text{mL } Fe^{2+}} \times 0{,}1253\ \frac{\cancel{\text{mmol } Fe^{2+}}}{\cancel{\text{mL } Fe^{2+}}} \times \frac{1\ \text{mmol } K_2Cr_2O_7}{6\ \cancel{\text{mmol } Fe^{2+}}}$$

$$= 0{,}41767\ \text{mmol } K_2Cr_2O_7$$

quantité de $K_2Cr_2O_7$ consommée par C_2H_5OH $= (1{,}1492 - 0{,}41767)\ \text{mmol } K_2Cr_2O_7$

$$= 0{,}73153\ \text{mmol } K_2Cr_2O_7$$

masse de C_2H_5OH

$$= 0{,}73153\ \cancel{\text{mmol } K_2Cr_2O_7} \times \frac{3\ \cancel{\text{mmol } C_2H_5OH}}{2\ \cancel{\text{mmol } K_2Cr_2O_7}} \times \frac{0{,}04607\ \text{g } C_2H_5OH}{\cancel{\text{mmol } C_2H_5OH}}$$

$$= 0{,}050552\ \text{g } C_2H_5OH$$

$$\text{pourcentage de } C_2H_5OH\ (m/v) = \frac{0{,}050552\ \text{g } C_2H_5OH}{5{,}00\ \text{mL échantillon} \times 25{,}00\ \cancel{\text{mL}}/1000\ \cancel{\text{mL}}} \times 100\%$$

$$= 40{,}4\%\ C_2H_5OH$$

20C-3 L'iode

L'iode est un oxydant faible utilisé pour le dosage des réducteurs puissants. La description la plus exacte de la demi-réaction de l'iode dans ces applications est

$$I_3^- + 2e^- \rightleftharpoons 3I^- \qquad E^0 = +0{,}536\ V$$

où I_3^- est l'ion triiodure.

Les solutions étalons d'iode ont des applications relativement plus limitées que les autres oxydants déjà décrits en raison de leur potentiel rédox nettement plus petit. Cependant, dans certains cas, ce faible potentiel constitue un avantage car il introduit une certaine sélectivité qui permet de ne doser que des réducteurs puissants en présence de réducteurs faibles. Un autre avantage important de l'iode est qu'il constitue lui-même un indicateur de virage sensible et réversible. Par contre, les solutions d'iode ne sont pas très stables et doivent être régulièrement réétalonnées.

Préparation des solutions d'iode

L'iode n'est pas très soluble dans l'eau (0,001 M). Pour préparerr des solutions de concentration utilisable, on dissout habituellement l'iode dans des solutions relativement concentrées en iodure de potassium. Dans ce milieu, l'iode est relativement soluble du fait de la réaction

$$I_2(s) + I^- \rightleftharpoons I_3^- \qquad K = 7{,}1 \cdot 10^2$$

Les solutions préparées en dissolvant de l'iode dans une solution concentrée d'iodure de potassium sont en fait des *solutions de triiodure*. Toutefois, en pratique, on les appelle habituellement des *solutions d'iode* parce que cette terminologie tient compte de leur comportement rédox ($I_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-$).

L'iode ne se dissout que très lentement dans les solutions d'iodure de potassium, surtout si la concentration en iodure est faible. Pour s'assurer d'une dissolution complète, on dissout toujours le solide est dans un petit volume d'iodure de potassium concentré, en veillant à ne pas diluer la solution concentrée avant disparition de la dernière trace d'iode solide, sinon la molarité de la solution diluée augmente lentement au cours du temps. Ce problème peut être évité en filtrant la solution sur un creuset en verre fritté avant l'étalonnage.

Les solutions d'iode sont instables pour plusieurs raisons, dont la volatilité du soluté. En récipient ouvert, des pertes d'iode par vaporisation surviennent en relativement peu de temps, même en présence d'un excès d'ions iodure. En outre, l'iode attaque lentement la plupart des matériaux organiques. Par conséquent, on ne peut jamais utiliser de bouchons en liège ou en caoutchouc pour fermer les flacons de stockage et on doit prendre soin de protéger les solutions de tout contact avec poussières et vapeurs organiques.

L'oxydation de l'ion iodure par l'oxygène de l'air entraîne également des modifications de la molarité des solutions d'iode :

$$4I^- + O_2(g) + 4H^+ \rightarrow 2I_2 + 2H_2O$$

Contrairement aux effets déjà cités, cette réaction entraîne une augmentation de la molarité en iode. L'oxydation par l'air est favorisée par les acides, la chaleur et la lumière.

Étalonnage et applications des solutions d'iode

On peut étalonner les solutions d'iode par le thiosulfate de sodium anhydre ou le thiosulfate de baryum monohydraté, tous deux disponibles sur le marché. La réaction entre l'iode et le thiosulfate de sodium est présentée en détail dans le paragraphe 20B-2. Les solutions d'iode sont souvent étalonnées par des solutions de thiosulfate de sodium qui ont elles-mêmes été étalonnées par de l'iodate de potassium ou du dichromate de potassium (voir paragraphe 20B-2). Le **tableau 20-6** résume les méthodes qui utilisent l'iode comme oxydant.

TABLEAU 20-6

Quelques applications des solutions d'iode

Substance dosée	Demi-réaction
As	$H_3AsO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e^-$
Sb	$H_3SbO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_3SbO_4 + 2H^+ + 2e^-$
Sn	$Sn^{2+} \rightleftharpoons Sn^{4+} + 2e^-$
H_2S	$H_2S \rightleftharpoons S(s) + 2H^+ + 2e^-$
SO_2	$SO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons SO_4^{2-} + 2H^+ + 2e^-$
$S_2O_3^{2-}$	$2S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons S_4O_6^{2-} + 2e^-$
N_2H_4	$N_2H_4 \rightleftharpoons N_2(g) + 4H^+ + 4e^-$
Acide ascorbique	$C_6H_8O_6 \rightleftharpoons C_6H_6O_6 + 2H^+ + 2e^-$

20C-4 Le bromate de potassium comme source de brome

On trouve sur le marché un bromate de potassium étalon primaire qui peut être utilisé directement pour préparer des solutions étalons qui sont indéfiniment stables. Les titrages directs par le bromate de potassium sont relativement rares. Par contre, ce réactif est souvent employé comme source de brome sûre et commode.[5] À cet effet, on ajoute un excès indéterminé de bromure de potassium à une solution acide de l'analyte. Lors de l'addition d'un volume connu de bromate de potassium étalon, il se forme une quantité stœchiométrique de brome.

1 mol $KBrO_3 \equiv 3$ mol Br_2

$$\underset{\text{solution étalon}}{BrO_3^-} + 5Br^- + \underset{\text{excès}}{6H^+} \rightarrow 3Br_2 + 3H_2O$$

Cette production indirecte permet d'éviter les problèmes d'instabilité liés à l'utilisation de solutions étalons de brome.

Le bromate de potassium étalon est surtout utilisé pour doser des composés organiques qui réagissent avec le brome. La plupart de ces réactions sont trop lentes pour permettre un titrage direct. Dès lors, on ajoute un excès connu de bromate étalon à la solution qui contient l'échantillon ainsi qu'un excès de bromure de potassium. Après acidification, on laisse reposer le mélange dans un récipient muni d'un bouchon en verre jusqu'à ce qu'on estime que la réaction brome-analyte est complète. Pour doser l'excès de brome, on ajoute un excès d'iodure de potassium pour que la réaction suivante se produise :

$$2I^- + Br_2 \rightarrow I_2 + 2Br^-$$

L'iode libéré est ensuite titré par du thiosulfate de sodium étalon (équation 20-1).

Les réactions de substitution

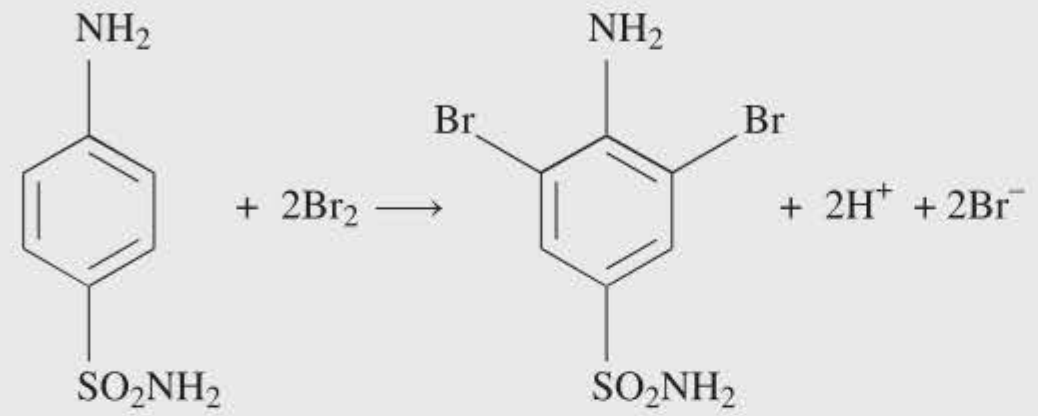
On incorpore le brome dans une molécule organique par substitution ou par addition. Dans l'halogénation, un hydrogène d'un cycle aromatique est remplacé par un halogène. Les méthodes de substitution sont appliquées avec succès au dosage des composés aromatiques contenant des groupements qui exercent un fort effet d'orientation en ortho-para, surtout les amines et les phénols.

[5] Pour une discussion sur les solutions de bromate et leurs applications, voir M. R. F. Ashworth, *Titrimetric Organic Analysis,* Partie I, p. 118–130. New York : Interscience, 1964.

EXEMPLE 20-7

Un échantillon de 0,2891 g d'un antibiotique en poudre contenant du sulfanilamide est dissous dans HCl et la solution est diluée jusqu'à 100,0 mL. On transfère une prise de 20,00 mL dans un récipient, on ajoute 25,00 mL de $KBrO_3$ 0,01767 M et un excès de KBr pour former Br_2, puis on ferme le récipient. Après 10 min pendant lesquelles Br_2 a réagi avec le sulfanilamide, on ajoute un excès de KI. L'iode libéré est titré par 12,92 mL de thiosulfate de sodium 0,1215 M. Les réactions sont

$$BrO_3^- + 5Br^- + 6H^+ \rightarrow 3Br_2 + 3H_2O$$



sulfanilamide

$$Br_2 + 2I^- \rightarrow 2Br^- + I_2 \qquad \text{(excès de KI)}$$

$$I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-}$$

Calculez le pourcentage en sulfanilamide ($NH_2C_6H_4SO_2NH_2$, 172,21 g/mol) dans la poudre.

Solution

$$\text{quantité totale de } Br_2 = 25{,}00 \text{ mL } KBrO_3 \times \frac{0{,}01767 \text{ mmol } KBrO_3}{\text{mL } KBrO_3} \times \frac{3 \text{ mmol } Br_2}{\text{mmol } KBrO_3}$$

$$= 1{,}32525 \text{ mmol } Br_2$$

On calcule ensuite la quantité de Br_2 en excès par rapport à la quantité nécessaire pour consommer l'analyte :

$$\text{quantité de } Br_2 \text{ en excès} = \text{quantité de } I_2$$

$$= 12{,}92 \text{ mL } Na_2S_2O_3 \times \frac{0{,}1215 \text{ mmol } Na_2S_2O_3}{\text{mL } Na_2S_2O_3} \times \frac{1 \text{ mmol } I_2}{2 \text{ mmol } Na_2S_2O_3}$$

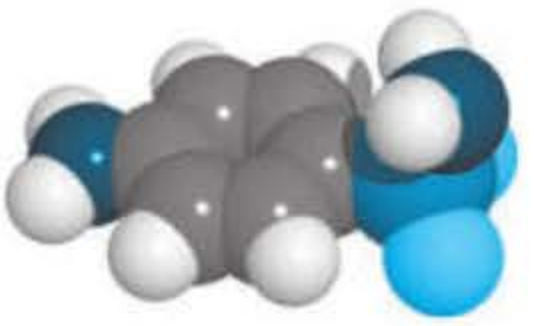
$$= 0{,}78489 \text{ mmol } I_2 = 0{,}78489 \text{ mmol } Br_2$$

La quantité de Br_2 consommée par l'échantillon est donnée par

$$\text{quantité de } Br_2 = 1{,}32525 - 0{,}78489 = 0{,}54036 \text{ mmol } Br_2$$

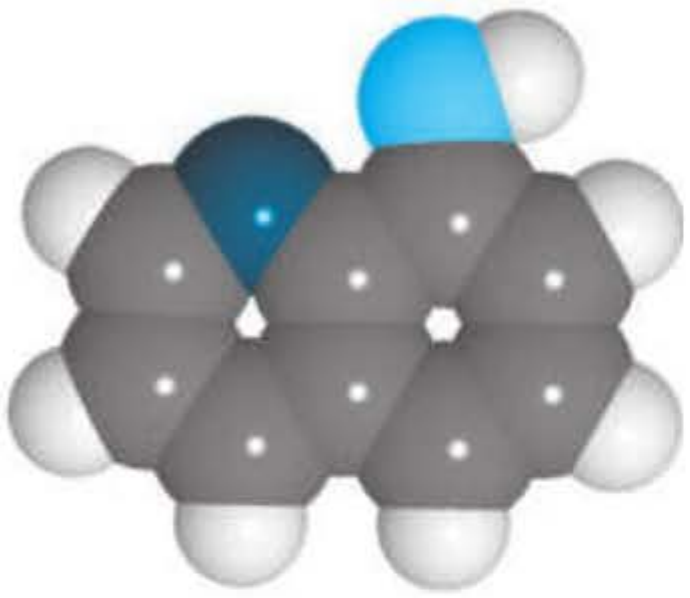
$$\text{masse d'analyte} = 0{,}54036 \text{ mmol } Br_2 \times \frac{1 \text{ mmol analyte}}{2 \text{ mmol } Br_2} \times \frac{0{,}17221 \text{ g analyte}}{\text{mmol analyte}}$$

$$= 0{,}046528 \text{ g d'analyte}$$



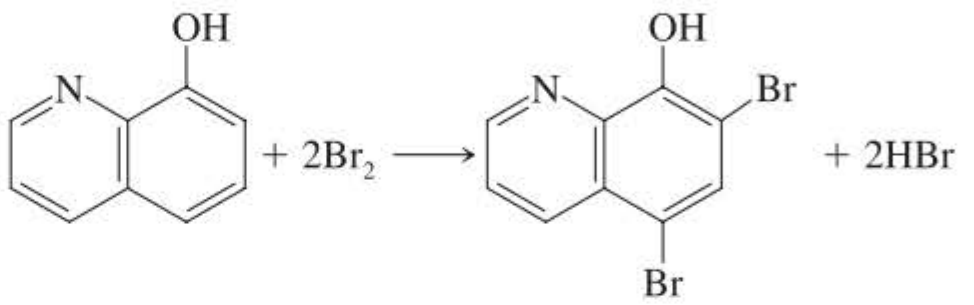
Modèle moléculaire du sulfanilamide. Dans les années 1930, on a trouvé que le sulfanilamide était un bactéricide efficace. Pour fournir une solution de médicament facile à administrer aux patients, les compagnies pharmaceutiques ont distribué un élixir contenant des concentrations élevées en éthylène glycol, qui est toxique pour les reins. Il en résulta plus de 100 décès par intoxication par le solvant. Ce fait conduisit rapidement au vote du *1938 Federal Food,Drug and Cosmetic Act*, qui requiert un test de toxicité avant la mise sur le marché et une liste des ingrédients actifs sur les étiquettes du produit. Pour plus d'informations sur l'histoire des lois sur les médicaments, voir le site web de *U.S. Food and Drug Administration*.

$$\text{pourcentage d'analyte} = \frac{0{,}046528\ \text{g analyte}}{0{,}2891\ \text{g échantillon} \times 20{,}00\ \text{mL}/100\ \text{mL}} \times 100\%$$
$$= 80{,}47\%\ \text{de sulfanilamide}$$



Modèle moléculaire de l'hydroxy-8-quinoléine.

Un exemple important de l'utilisation d'une réaction de substitution par le brome est le dosage de l'hydroxy-8-quinoléine :



Contrairement à la plupart des substitutions par le brome, cette réaction se produit à une vitesse suffisante en solution d'acide chlorhydrique pour qu'un titrage direct soit possible. Le titrage de l'hydroxy-8-quinoléine par le brome est particulièrement important car cette molécule est un excellent réactif de précipitation des cations (voir paragraphe 12C–3). Par exemple, on peut doser l'aluminium selon la séquence

$$Al^{3+} + 3HOC_9H_6N \xrightarrow{\text{pH 4–9}} Al(OC_9H_6N)_3(s) + 3H^+$$

$$Al(OC_9H_6N)_3(s) \xrightarrow{\text{HCl 4 M chaud}} 3HOC_9H_6N + Al^{3+}$$

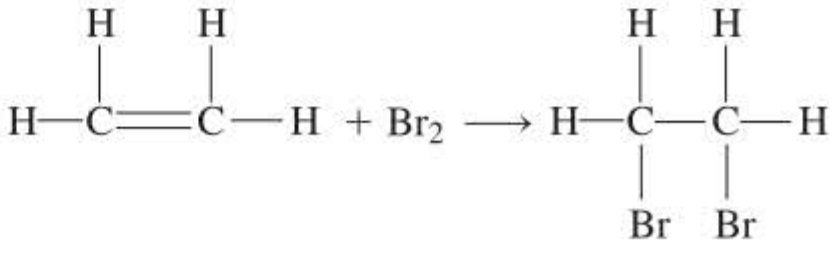
$$3HOC_9H_6N + 6Br_2 \longrightarrow 3HOC_9H_4NBr_2 + 6HBr$$

Dans ce cas, les rapports stœchiométriques sont

$$1\ \text{mol}\ Al^{3+} \equiv 3\ \text{mol}\ HOC_9H_6N \equiv 6\ \text{mol}\ Br_2 \equiv 2\ \text{mol}\ KBrO_3$$

Les réactions d'addition

Les réactions d'addition impliquent l'ouverture d'une double liaison oléfinique. Par exemple, 1 mol d'éthylène réagit avec 1 mol de brome selon la réaction



La littérature contient de nombreuses références sur l'utilisation du brome pour estimer l'insaturation oléfinique des graisses, des huiles et des produits pétroliers. Dans le paragraphe 38I-3, on donne une méthode de dosage de l'acide ascorbique dans les comprimés de vitamine C.

20C-5 Dosage de l'eau par le réactif de Karl Fischer

Dans l'industrie comme dans le commerce, une des méthodes analytiques les plus largement utilisées est le titrage de Karl Fischer pour le dosage de l'eau dans les solides et les liquides organiques. Cette importante méthode de titrage est basée sur une réaction d'oxydoréduction qui est relativement spécifique pour l'eau.[6]

Stœchiométrie de la réaction

La réaction de Karl Fischer est basée sur l'oxydation du dioxyde de soufre par l'iode. Dans un solvant qui n'est ni acide, ni basique – un solvant aprotique – la réaction peut se résumer par

$$I_2 + SO_2 + 2H_2O \rightarrow 2HI + H_2SO_4$$

Dans cette réaction, deux moles d'eau sont consommées par mole d'iode. Cependant, la stœchiométrie peut varier de 2:1 à 1:1 selon la présence d'acide ou de base dans la solution.

Chimie classique Pour stabiliser la stœchiométrie et déplacer l'équilibre vers la droite, Fischer a ajouté de la pyridine (C_5H_5N) et a employé du méthanol anhydre comme solvant. Un grand excès de pyridine a été utilisé pour complexer I_2 et SO_2. On a montré que la réaction classique se produit en deux temps. Dans la première étape, I_2 et SO_2 réagissent en présence de pyridine et d'eau pour former du sulfite de pyridinium et de l'iodure de pyridinium.

$$C_5H_5N \cdot I_2 + C_5H_5N \cdot SO_2 + C_5H_5N + H_2O \rightarrow 2C_5H_5N \cdot HI + C_5H_5N \cdot SO_3 \qquad (20\text{-}2)$$

$$C_5H_5N \cdot SO_3 + CH_3OH \rightarrow C_5H_5N(H)SO_4CH_3 \qquad (20\text{-}3)$$

où I_2, SO_2 et SO_3 sont représentés complexés par la pyridine. Cette deuxième étape est importante parce que le sulfite de pyridinium peut également consommer de l'eau.

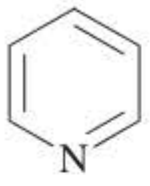
$$C_5H_5N \cdot SO_3 + H_2O \rightarrow C_5H_5NH^+SO_4H^- \qquad (20\text{-}4)$$

Cette dernière réaction est indésirable, car elle n'est pas aussi spécifique pour l'eau. Elle peut être complètement évitée en présence d'un grand excès de méthanol. Notez que la stœchiométrie est de 1 mole de I_2 par mole de H_2O présente.

Pour l'analyse volumétrique, le réactif de Fischer classique est constitué de I_2, SO_2, pyridine et méthanol anhydre ou un autre solvant adéquat. Ce réactif se décompose au cours du temps et doit souvent être étalonné. On trouve des réactifs de Karl Fischer stabilisés sous diverses marques sur le marché. Pour les cétones et les aldéhydes, on dispose dans le commerce de réactifs de composition particulière. Pour les méthodes coulométriques (voir chapitre 22), le réactif de Fischer contient du KI au lieu de I_2 puisque, comme on le verra, le I_2 est généré électrochimiquement.

---

[6] Pour une revue de la composition et des utilisations du réactif de Karl Fischer, voir S. K. MacLeod, *Anal. Chem.*, **1991**, *63*, 557A, **DOI:** 10.1021/ac00010a720 ; J. D. Mitchell Jr et D. M. Smith, *Aquametry,* 2e éd., Vol. 3, New York : Wiley, 1977.



pyridine

imidazole

Chimie sans pyridine Dans les années récentes, on a remplacé la pyridine, et son odeur désagréable, dans le réactif de Karl Fischer par d'autres amines, surtout l'imidazole, qui est représentée dans la marge. Ces réactifs sans pyridine sont disponibles sur le marché pour les procédures volumétriques et coulométriques de Karl Fischer. Des études plus détaillées de la réaction ont été publiées.[7] On pense maintenant qu'elle se déroule comme suit :

1. Solvolyse $2ROH + SO_2 \rightleftharpoons RSO_3^- + ROH_2^+$
2. Tampon $B + RSO_3^- + ROH_2^+ \rightleftharpoons BH^+SO_3R^- + ROH$
3. Rédox $B \cdot I_2 + BH^+SO_3R^- + B + H_2O \rightleftharpoons BH^+SO_4R^- + 2BH^+I^-$

Notez que la stœchiométrie est à nouveau de 1 mole de I_2 consommée par mole de H_2O présente dans l'échantillon.

Réactions interférentes Plusieurs réactions peuvent occasionner des interférences dans le titrage de Karl Fischer. Ces réactions inopportunes peuvent rendre les résultats trop élevés, trop faibles ou simplement peu précis. L'oxydation de l'iodure du réactif coulométrique par des oxydants tels que Cu(II), Fe(III), le nitrite, Br_2, Cl_2 ou des quinones, produit du I_2 qui peut réagir avec H_2O et induire des résultats par défaut puisqu'il faut générer moins de I_2. Les groupements carbonyles des aldéhydes et des cétones peuvent réagir avec SO_2 et H_2O pour former des complexes bisulfites. Puisque cette réaction consomme de l'eau, les résultats du titrage sont de nouveau trop faibles. Pour minimiser ce problème, on peut remplacer l'imidazole par une base plus faible comme la pyridine.

L'iode généré par coulométrie ou présent dans le réactif peut être réduit par des espèces oxydables telles que l'acide ascorbique, l'ammoniac, les thiols, Tl^+, Sn^{2+}, In^+, les hydroxylamines et le thiosulfate. Il en résulte une consommation de I_2 et des dosages de l'eau trop élevés. Les dérivés phénoliques et les bicarbonates causent également une réduction de I_2.

Quelques composés interférents réagissent pour former de l'eau, ce qui induit des valeurs en eau trop élevées. Les acides carboxyliques réagissent avec les alcools pour former un ester et de l'eau. Pour minimiser ce problème, on peut éliminer l'alcool du réactif ou le remplacer par un alcool qui réagit plus lentement que le méthanol. On peut augmenter le pH du réactif parce que la formation des esters est généralement catalysée par les acides. Les cétones et les aldéhydes peuvent réagir avec les solvants alcooliques pour former des cétals et des acétals avec production d'eau selon :

$$R_2C{=}O + 2CH_3OH \rightarrow R_2C(OCH_3)_2 + H_2O$$

Les cétones aromatiques sont moins réactives que les cétones aliphatiques. Les aldéhydes sont beaucoup plus réactifs que les cétones. Quelques préparations commerciales du réactif ont une composition qui minimise ce problème en utilisant des alcools qui réagissent lentement et à pH plus élevé.

Les silanols et les siloxanes cycliques peuvent également réagir avec les alcools pour former des éthers et de l'eau. Quelques oxydes, hydroxydes et carbonates métalliques peuvent réagir avec HI pour donner de l'eau. Toutes ces réactions augmentent la quantité de I_2 consommée et induisent des résultats trop élevés.

[7] E. Scholz, *Karl Fischer Titration*, Berlin : Springer Verlag, 1984.

Détection du point de fin de titrage

Un point de fin d'un titrage de Karl Fischer peut s'observer visuellement par la coloration brune du réactif en excès. Toutefois, on détermine habituellement les points de fin de titrage par des mesures électroanalytiques. Plusieurs fabricants de matériel offrent des appareils automatiques ou semi-automatiques pour effectuer des titrages de Karl Fischer. Ils sont tous basés sur une détection électrométrique du point de fin de titrage.

Propriétés du réactif

Le réactif de Karl Fischer est relativement instable. Puisque sa décomposition est particulièrement rapide immédiatement après sa préparation, il est courant d'attendre un ou deux jours avant de l'utiliser. Il faut l'étalonner au moins une fois par jour à l'aide d'une solution étalon d'eau dans le méthanol. On trouve actuellement un réactif de Karl Fischer commercial breveté qui ne nécessite que des réétalonnages occasionnels.

Il est évident qu'il faut prendre grand soin d'empêcher l'humidité atmosphérique de contaminer le réactif de Karl Fischer et l'échantillon. Toute la verrerie doit être soigneusement séchée avant son utilisation et la solution étalon doit être conservée à l'abri de l'air. Il est également nécessaire de minimiser tout contact entre l'atmosphère et la solution au cours du titrage.

Applications

Le réactif de Karl Fischer est utilisé pour doser l'eau dans de nombreux types d'échantillons. Il existe plusieurs variantes de la technique de base selon la solubilité du matériau, l'état dans lequel l'eau y est retenue et l'état physique de l'échantillon. Si l'échantillon peut être complètement dissous dans le méthanol, on peut généralement effectuer un titrage direct et rapide. Cette méthode est utilisée pour doser l'eau dans de nombreux acides, alcools, esters, éthers, anhydrides et halogénures organiques. Les sels hydratés de la plupart des acides organiques peuvent également être dosés par titrage direct, de même que les hydrates des nombreux sels inorganiques qui sont solubles dans le méthanol.

Le titrage direct d'échantillons qui ne se dissolvent que partiellement dans le réactif conduit nécessairement à une récupération incomplète de l'eau. Toutefois, on peut souvent obtenir des résultats satisfaisants avec ce type d'échantillon en y ajoutant un excès de réactif et en effectuant un titrage en retour à l'aide d'une solution étalon d'eau dans le méthanol après un temps de réaction approprié. Une alternative valable consiste à extraire l'eau de l'échantillon en le chauffant à reflux avec du méthanol ou d'autres solvants organiques anhydres. La solution résultante est ensuite titrée directement par le réactif de Karl Fischer.

SUR LE WEB

Utilisez un moteur de recherche pour localiser un des nombreux sites dédiés aux fiches de données de sécurité. Trouvez et lisez la fiche de sécurité du dichromate de potassium et parcourez ses propriétés chimiques, toxicologiques et cancérigènes. Localisez un second site internet et parcourez à nouveau les propriétés du dichromate de potassium. Quelles différences avez-vous trouvées entre les deux documents ? Quel site fournit les informations les plus détaillées, en particulier concernant les effets possibles sur la santé ? Chaque site a-t-il tendance à insister sur certaines propriétés plutôt que sur d'autres ? Quelles conclusions tirez-vous de cet exercice ?

QUESTIONS ET PROBLÈMES

20-1. Écrivez les équations ioniques nettes équilibrées qui décrivent
- *(a) l'oxydation de Mn^{2+} en MnO_4^- par le persulfate d'ammonium
- (b) l'oxydation de Ce^{3+} en Ce^{4+} par le bismuthate de sodium
- *(c) l'oxydation de U^{4+} en UO_2^{2+} par H_2O_2
- (d) la réaction de $V(OH)_4^+$ dans une colonne de Walden
- *(e) le titrage de H_2O_2 par $KMnO_4$
- (f) la réaction entre KI et ClO_3^- en solution acide

***20-2.** Pourquoi utilise-t-on toujours une colonne de Walden pour traiter des solutions qui contiennent des concentrations appréciables de HCl ?

20-3. Écrivez l'équation ionique nette équilibrée de la réduction de UO_2^{2+} dans une colonne de Walden.

***20-4.** Pourquoi les solutions étalons de réducteurs sont-elles plus rarement utilisées que les solutions étalons d'oxydants ?

20-5. Pourquoi les solutions de Ce^{4+} ne sont-elles jamais utilisées pour titrer des réducteurs en solution basique ?

***20-6.** Pourquoi les solutions de $KMnO_4$ sont-elles filtrées avant d'être étalonnées ?

20-7. Pourquoi les solutions de $KMnO_4$ et de $Na_2S_2O_3$ sont-elles généralement conservées dans des bouteilles brunes ?

***20-8.** Quelle est la principale utilisation des solutions étalons de $K_2Cr_2O_7$?

20-9. Une solution étalon de I_2 voit sa molarité augmenter au cours du temps. Écrivez l'équation ionique nette équilibrée qui rende compte de cette augmentation.

***20-10.** Suggérez une manière d'utiliser une solution de KIO_3 comme source de quantités connues de I_2.

20-11. Écrivez les équations équilibrées montrant comment $K_2Cr_2O_7$ peut être utilisé comme étalon primaire pour titrer des solutions de $Na_2S_2O_3$.

***20-12.** Lors du titrage de solutions de I_2 par $Na_2S_2O_3$, l'amidon employé comme indicateur n'est ajouté que juste avant l'équivalence chimique. Pourquoi ?

20-13. On a fait passer sur un réducteur de Jones une solution préparée en dissolvant dans de l'acide un échantillon de 0,2541 g de fil de fer électrolytique. Pour titrer le fer(II) contenu dans la solution résultante, il a fallu 36,76 mL de réactif. Calculez la concentration molaire en oxydant selon que le réactif utilisé est
- *(a) Ce^{4+} (produit : Ce^{3+})
- (b) $Cr_2O_7^{2-}$ (produit : Cr^{3+})
- *(c) MnO_4^- (produit : Mn^{2+})
- (d) $V(OH)_4^+$ (produit : VO^{2+})
- *(e) IO_3^- (produit : ICl_2^-)

***20-14.** Comment prépareriez-vous 1,000 L de $KBrO_3$ 0,05000 M ?

20-15. Comment prépareriez-vous 2,5 L de I_3^- approximativement 0,060 M ?

***20-16.** Un échantillon de 0,2219 g de fer pur a été dissous dans l'acide, réduit à l'état + 2 et titré par 34,65 mL de cérium(IV). Calculez la concentration molaire en Ce^{4+} dans la solution.

20-17. Un échantillon de 0,1298 g de $KBrO_3$ a été dissous dans HCl dilué et traité par un excès non mesuré de KI. L'iode libéré a consommé 41,32 mL d'une solution de thiosulfate de sodium. Calculez la concentration molaire du $Na_2S_2O_3$.

***20-18.** Calculez le pourcentage de MnO_2 dans un échantillon minéral si l'iode libéré par un échantillon de 0,1267 g par la réaction

$$MnO_2(s) + 4H^+ + 2I^- \rightarrow Mn^{2+} + I_2 + 2H_2O$$

a consommé 29,62 mL de $Na_2S_2O_3$ 0,08041 M.

20-19. Un échantillon de 0,7120 g de minerai de fer a été dissous et passé sur une colonne de Jones. Le titrage du fer(II) produit a nécessité 41,63 mL de $KMnO_4$ 0,01926 M. Exprimez les résultats de cette analyse en termes du pourcentage (a) en Fe et (b) en Fe_2O_3.

***20-20.** Le traitement de l'hydroxylamine (H_2NOH) par un excès de fer(III) produit du N_2O et une quantité équivalente de fer(II) :

$$2H_2NOH + 4Fe^{3+} \rightarrow N_2O(g) + 4Fe^{2+} + 4H^+ + H_2O$$

Calculez la concentration molaire d'une solution de H_2NOH si le fer(II) produit par le traitement d'une prise de 25,00 mL a été titré par 14,48 mL de $K_2Cr_2O_7$ 0,01528 M.

20-21. Le $KClO_3$ contenu dans 0,1862 g d'un explosif a été déterminé par réaction avec 50,00 mL de Fe^{2+} 0,01162 M :

$$ClO_3^- + 6Fe^{2+} + 6H^+ \rightarrow Cl^- + 3H_2O + 6Fe^{3+}$$

La réaction terminée, l'excès de Fe^{2+} a été titré en retour par 13,26 mL de Ce^{4+} 0,07654 M. Calculez le pourcentage de $KClO_3$ dans l'échantillon.

***20-22.** Un échantillon de 8,13 g d'un insecticide contre les fourmis a été décomposé en le minéralisant par voie humide avec H_2SO_4 et HNO_3. L'arsenic contenu dans le résidu a été réduit à l'état As(III) par l'hydrazine. Après élimination de l'excès de réducteur, le titrage de As(III) a requis 31,46 mL de I_2 0,03142 M en milieu légèrement basique. Exprimez les résultats de cette analyse en termes du pourcentage en As_2O_3 dans l'échantillon initial.

20-23. La teneur en éthylmercaptan d'un mélange a été déterminée en agitant 2,043 g d'échantillon

avec 50,00 mL de I_2 0,01204 M dans un récipient soigneusement bouché :

$$2C_2H_5SH + I_2 \rightarrow C_2H_5SSC_2H_5 + 2I^- + 2H^+$$

L'excès de I_2 a été titré en retour par 18,23 mL de $Na_2S_2O_3$ 0,01437 M. Calculez la fraction massique en C_2H_5SH (62,13 g/mol).

***20-24.** Une méthode sensible pour doser I^- en présence de Cl^- et Br^- consiste à oxyder I^- en IO_3^- par Br_2. L'excès de Br_2 est ensuite éliminé par ébullition ou par réduction avec l'ion formiate. Le IO_3^- produit est dosé par addition d'un excès de I^- et titrage du I_2 résultant. Un échantillon de 1,307 g d'un mélange d'halogénures a été dissous et analysé par cette procédure. On a consommé 19,72 mL de thiosulfate 0,04926 M. Calculez le pourcentage de KI dans l'échantillon.

20-25. Un échantillon de 2,667 g contenant à la fois Fe et V a été dissous dans des conditions qui ont converti ces éléments en Fe(III) et V(V) et on a dilué la solution jusqu'à 500,0 mL On a fait passer une prise de 50,00 mL sur une colonne de Walden et on l'a titrée par 18,31 mL de Ce^{4+} 0,1000 M. Une deuxième prise de 50,00 mL passée sur une colonne de Jones a nécessité 42,41 mL de la même solution de Ce^{4+} pour atteindre un point de fin de titrage. Calculez les pourcentages de Fe_2O_3 et de V_2O_5 dans l'échantillon.

***20-26.** On a fait passer un mélange gazeux à la vitesse de 2,50 L/min dans une solution d'hydroxyde de sodium pendant 59,0 minutes. Le SO_2 contenu dans le mélange a été piégé sous forme d'ion sulfite :

$$SO_2(g) + 2OH^- \rightarrow SO_3^{2-} + H_2O$$

Après acidification par HCl, le sulfite a été titré par 5,15 mL de KIO_3 0,002997 M :

$$IO_3^- + 2H_2SO_3 + 2Cl^- \rightarrow ICl_2^- + 2SO_4^{2-} + 2H^+ + H_2O$$

Utilisez 1,20 g/L pour la masse volumique du mélange et calculez la concentration de SO_2 en ppm.

20-27. On a fait passer 25,00 L d'air sur une tour d'absorption contenant une solution de Cd^{2+} qui retient H_2S sous forme de CdS. Le mélange a été acidifié et traité par 25,00 mL de I_2 0,00432 M. Une fois la réaction

$$S^{2-} + I_2 \rightarrow S(s) + 2I^-$$

terminée, l'excès d'iode a été titré par 15,62 mL de thiosulfate 0,01143 M. Calculez la concentration de H_2S en ppm ; utilisez 1,20 g/L pour la masse volumique du mélange gazeux.

***20-28.** La méthode de Winkler pour doser l'oxygène dissous dans l'eau est basée sur l'oxydation rapide du $Mn(OH)_2$ solide en $Mn(OH)_3$ en milieu alcalin. Après acidification, le Mn(III) transforme rapidement l'iodure en iode. Dans un flacon bouché, on a traité un échantillon de 250 mL d'eau par 1,00 mL d'une solution concentrée de NaI et NaOH et 1,00 mL d'une solution de manganèse(II). L'oxydation du $Mn(OH)_2$ est complète après environ 1 min. Les précipités obtenus ont été dissous par addition de 2,00 mL de H_2SO_4 concentré, après quoi une quantité de d'iode équivalente au $Mn(OH)_3$ (et donc à l'O_2 dissous) a été libérée. On a titré une prise de 25,0 mL (des 254 mL) par 14,6 mL de thiosulfate 0,00897 M. Calculez la masse en mg d'O_2 par millilitre d'échantillon. Supposez que les réactifs concentrés sont exempts d'O_2 et tenez compte de la dilution de l'échantillon.

20-29. Utilisez une feuille de calcul pour effectuer les calculs et construire les courbes de titrage suivantes. Calculez les potentiels après addition de titrant correspondant à 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80%, 90%, 95%, 99%, 99,9%, 100%, 101%, 105%, 110% et 120% du volume de point d'équivalence.

(a) 20,00 mL de $SnCl_2$ 0,0500 M par $FeCl_3$ 0,100 M.
(b) 25,00 mL de $Na_2S_2O_3$ 0,08467 M par I_2 0,10235 M.
(c) 0,1250 g de $Na_2C_2O_4$ de qualité étalon primaire par $KMnO_4$ 0,01035 M. Supposez que $[H^+]$ = 1,00 M et que p_{CO_2} = 1 atm.
(d) 20,00 mL de Fe^{2+} 0,1034 M par K_2CrO_7 0,01500 M. Supposez que $[H^+]$ = 1,00 M.

***20-30.** **Problème-défi.** Verdini et Lagier[8] ont développé une méthode de titrage iodométrique pour doser l'acide ascorbique dans les légumes et les fruits. Ils ont comparé les résultats de leurs expériences de titrage avec des résultats similaires obtenus par une méthode de CLHP (voir chapitre 33). Les résultats de leur comparaison sont donnés dans le tableau suivant.

Comparaison des méthodes*

Échantillon	CLHP, mg/100 g	Voltampérométrie, mg/100 g
1	138,6	140,0
2	126,6	120,6
3	138,3	140,9
4	126,2	123,7

* Teneur en acide ascorbique déterminée dans des échantillons de kiwis par CLHP avec détection UV et titrage voltampérométrique.

(a) Calculez la moyenne et l'écart-type de chaque série de données.
(b) Déterminez s'il existe une différence entre les variances des deux séries de données au niveau de confiance de 95%.

[8] R. A. Verdini et C. M. Lagier, *J. Agric. Food Chem.*, **2000**, *48*, 2812, **DOI:** 10.1021/jf990987s.

(c) Déterminez si la différence entre les moyennes est significative au niveau de confiance de 95%.

Ces chercheurs ont aussi effectué une étude de la récupération dans laquelle ils ont dosé l'acide ascorbique dans des échantillons, dopé ensuite les échantillons en y ajoutant de l'acide ascorbique et refait le dosage sur la totalité de l'analyte. Leurs résultats sont donnés dans le tableau suivant.

Étude de la récupération

Échantillon	1	2	3	4
	Kiwis			
Quantité				
Initiale/mg	9,32	7,29	7,66	7,00
Ajoutée/mg	6,88	7,78	8,56	6,68
Déterminée/mg	15,66	14,77	15,84	13,79
	Épinards			
Initiale/mg	6,45	7,72	5,58	5,21
Ajoutée/mg	4,07	4,32	4,28	4,40
Déterminée/g	10,20	11,96	9,54	9,36

(d) Calculez le pourcentage de récupération pour l'acide ascorbique total dans chaque échantillon.

(e) Calculez la moyenne et l'écart-type du pourcentage de récupération, d'abord pour les kiwis et ensuite pour les épinards.

(f) Déterminez si les variances des pourcentages de récupération diffèrent entre les kiwis et les épinards au niveau de confiance de 95%.

(g) Déterminez si la différence de pourcentage de récupération de l'acide ascorbique est significative au niveau de confiance de 95%.

(h) Discutez comment on pourrait appliquer la méthode iodométrique pour doser l'acide ascorbique à divers échantillons de fruits et légumes, en particulier, comment on pourrait appliquer les résultats de cette analyse aux données des analyses de nouveaux échantillons.

(i) On a établi une liste de références[9-15] d'articles relatifs au dosage de l'acide ascorbique par différentes techniques analytiques. Si vous avez accès à ces articles, lisez-les et décrivez brièvement chacune des méthodes utilisées.

(j) Commentez si chacune des méthodes en (i) pourrait être utilisée et dans quels cas elle pourrait être préférée à l'iodométrie. Pour chaque méthode, y compris l'iodométrie, comparez les facteurs tels que la rapidité, la facilité, le coût et la qualité des résultats.

[9] A. Campiglio, *Analyst*, **1993**, *118*, 545, **DOI:** 10.1039/AN9931800545.

[10] L. Cassella, M. Gulloti, A. Marchesini et M. Petrarulo, *J. Food Sci.*, **1989**, *54*, 374, **DOI:** 10.1111/j.1365-2621.1989.tb03084.x.

[11] Z. Gao, A. Ivaska, T. Zha, G. Wang, P. Li et Z. Zhao, *Talanta*, **1993**, *40*, 399, **DOI:** 10.1016/0039-9140(93)80251-L.

[12] O. W. Lau, K. K. Shiu et S. T. Chang, *J. Sci. Food Agric.*, **1985**, *36*, 733, **DOI:** 10.1002/jsfa.2740360814.

[13] A. Marchesini, F. Montuori, D. Muffato et D. Maestri, *J. Food Sci.*, **1974**, *39*, 568, **DOI:** 10. 1111/j.1365-2621.1974.tb02950.x.

[14] T. Moeslinger, M. Brunner, I. Volf et P. G. Spieckermann, *Clin. Chem.*, **1995**, *41*, 1177.

[15] L. A. Pachla et P. T. Kissinger, *Anal. Chem.*, **1976**, *48*, 364, **DOI:** 10.1021/ac60366a045.

CHAPITRE 21

Les méthodes potentiométriques

Sur la photo, on voit le navire de recherche *Meteor* qui appartient à la République Fédérale d'Allemagne via le Ministère de la Recherche et de la Technologie et est dirigé par la Fondation allemande pour la Recherche. Il est utilisé par un groupe multinational de chimistes océanographes pour récolter des données permettant de mieux comprendre les modifications de composition chimique de l'atmosphère et des océans. Par exemple, en avril 2012, un groupe du Centre Universitaire de Bergen et de l'École de Météorologie de Bergen, Norvège, était à bord du *Meteor* dans l'Océan Atlantique Nord à l'ouest de la Norvège pour effectuer des mesures liées au cycle océanique du carbone ainsi que des mesures pour estimer le flux d'oxygène impliqué directement dans l'activité biologique. Dans ces expériences, une observation importante est l'alcalinité totale de l'eau de mer que l'on détermine par titrage potentiométrique, une méthode qui est présentée dans ce chapitre.

© DANIEL†BOCKWOLDT/epa/Corbis

*Les **méthodes potentiométriques** d'analyse sont basées sur la mesure du potentiel de cellules électrochimiques sans passage appréciable de courant. Depuis presque un siècle, on a utilisé des techniques potentiométriques pour déterminer des points de fin de titrage. Dans des méthodes plus récentes, on mesure directement les concentrations des ions à l'aide d'électrodes à membrane sélective. Ces électrodes présentent relativement peu d'interférences et offrent un moyen rapide, commode et non destructif de doser de nombreux anions et cations importants.*[1]

Les analystes font sans doute plus de mesures potentiométriques que toute autre mesure instrumentale chimique. Le nombre de mesures potentiométriques effectuées quotidiennement est stupéfiant : les industriels mesurent le pH de nombreux produits de consommation, les laboratoires cliniques dosent les gaz du sang qui sont des indicateurs importants de l'état de santé, les effluents industriels et municipaux sont contrôlés en continu pour déterminer le pH et les concentrations des polluants, et les océanographes dosent le dioxyde de carbone et d'autres paramètres dans l'eau de mer. Les mesures potentiométriques s'effectuent aussi dans les études fondamentales pour déterminer des constantes thermodynamiques telles que K_a, K_b et K_s. Ces exemples ne sont que quelques-unes des milliers d'applications des mesures potentiométriques.

L'équipement pour les mesures potentiométriques est simple et peu onéreux : il comprend une électrode de référence, une électrode indicatrice et un appareil de mesure du potentiel. Les principes de fonctionnement de chacune de ces composantes sont décrits dans les premiers paragraphes de ce chapitre. Par la suite, on étudie les applications des mesures potentiométriques.

---

[1] R. S. Hutchins et L. G. Bachas, dans *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*, F. A. Settle, éd., Chapitre 38, p. 727-748. Upper Saddle River, NJ : Prentice-Hall, 1997.

21A PRINCIPES GÉNÉRAUX

Dans l'encadré 18-3, on a démontré qu'il est impossible de mesurer la valeur absolue du potentiel d'une demi-cellule isolée. En fait, expérimentalement, on n'a accès qu'à des mesures de **tensions de cellule**. La **figure 21-1** montre l'exemple d'une cellule utilisée pour effectuer un dosage potentiométrique. Elle peut être schématisée comme suit

$$\underbrace{\text{électrode de référence}}_{E_{\text{réf}}}\,|\,\underbrace{\text{jonction électrolytique}}_{E_j}\,|\,\text{solution d'analyte}\,|\,\underbrace{\text{électrode indicatrice}}_{E_{\text{ind}}}$$

Une **électrode de référence** est une demi-cellule dont le potentiel est connu et reste constant à température constante, indépendamment de la composition de la solution d'analyte.

Une **électrode indicatrice** est une demi-cellule dont le potentiel varie de manière connue en fonction de l'activité de l'analyte.

Dans ce schéma, l'**électrode de référence** est une demi-cellule dont le potentiel $E_{\text{réf}}$, exactement connu, est indépendant de la concentration de l'analyte et de tout autre ion présent dans la solution étudiée. Cette électrode peut être une électrode standard à hydrogène, mais ceci est exceptionnel car l'ESH est relativement difficile à manipuler. Par convention, l'électrode de référence est toujours raccordée à la borne négative du voltmètre. Au contact de la solution d'analyte, l'**électrode indicatrice** développe par rapport à l'ESH un potentiel E_{ind} qui dépend de l'activité de l'analyte. La plupart des électrodes indicatrices utilisées en potentiométrie ont des réponses très sélectives. La troisième composante de la cellule potentiométrique est une jonction électrolytique qui empêche que les constituants de la solution d'analyte se mélangent avec ceux de l'électrode de référence. Comme on l'a noté dans le chapitre 18, des différences de potentiel se développent au niveau de chacune des interfaces situées aux extrémités de la jonction électrolytique. Ces deux potentiels tendent à s'annuler si les mobilités du cation et de l'anion dans la solution de la jonction sont proches. Le chlorure de potassium est un électrolyte presque idéal pour une jonction électrolytique parce que les mobilités des ions K^+ et Cl^- sont presque égales. La valeur résultante du potentiel E_j est donc usuellement inférieure à quelques millivolts. Pour la plupart des méthodes analytiques, ce potentiel de jonction peut être négligé. Toutefois, dans les méthodes potentiométriques présentées dans ce chapitre, le potentiel de jonction et son incertitude peuvent contribuer à limiter l'exactitude et la précision des mesures.

Comme on le voit sur la figure 21-1, on considère *toujours* que les électrodes de référence sont raccordées à la borne négative du voltmètre. Cette habitude, que l'on applique tout au long de cet ouvrage, est en accord avec la convention de l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (UICPA ou *IUPAC*) pour les potentiels d'électrode, présentée dans le paragraphe 18C-4, dans laquelle la référence est l'électrode standard à hydrogène qui se trouve à gauche sur le diagramme de la cellule.

Il est rare qu'on utilise une électrode à hydrogène comme électrode de référence pour des mesures potentiométriques courantes parce que son emploi et sa conservation sont malaisés et qu'elle présente un risque d'incendie.

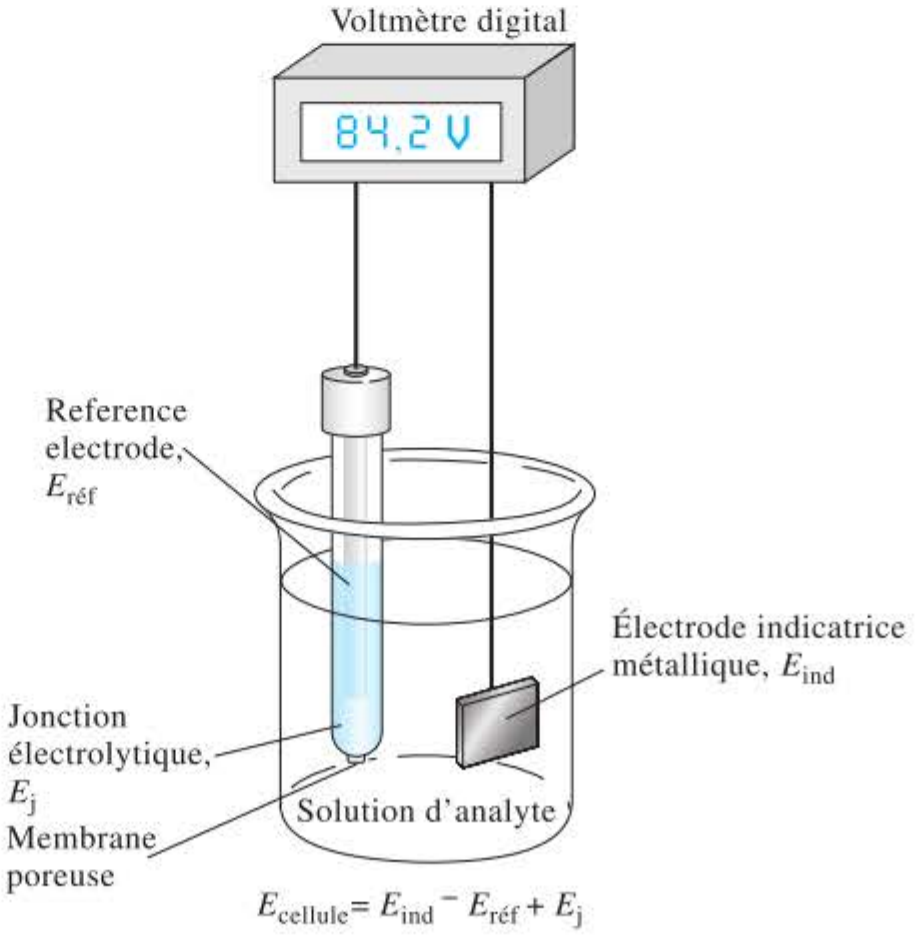


Figure 21-1 Une cellule de mesure potentiométrique.

Le potentiel de la cellule ci-dessus est donné par l'équation

$$E_{\text{cellule}} = E_{\text{ind}} - E_{\text{réf}} + E_{\text{j}} \qquad (21\text{-}1)$$

Le terme E_{ind} contient les informations relatives à la concentration de l'analyte. Pour effectuer le dosage potentiométrique d'un analyte, il faut donc mesurer une tension de cellule, corriger cette valeur en tenant compte du potentiel de jonction, et calculer la concentration en analyte à partir du potentiel de l'électrode indicatrice rapporté à celui de l'électrode de référence. En fait, le potentiel d'une cellule galvanique est relié à l'activité de l'analyte. Ce n'est que par un étalonnage correct du système d'électrodes à l'aide de solutions de concentrations connues que l'on peut déterminer la concentration de l'analyte.

Les paragraphes suivants traitent des origines des trois potentiels qui apparaissent dans le membre de droite de l'équation 21-1.

21B LES ÉLECTRODES DE RÉFÉRENCE

L'électrode de référence idéale a un potentiel constant, connu avec exactitude et absolument indépendant de la composition de la solution d'analyte. De plus, cette électrode doit être d'un emploi et d'un entretien commodes, et son potentiel doit rester constant même s'il y passe de très faibles courants.

21B-1 Les électrodes de référence au calomel

Les électrodes de référence au calomel sont constituées de mercure au contact d'une solution saturée en chlorure de mercure(I) (calomel) et qui contient aussi du chlorure de potassium de concentration connue. Une demi-cellule au calomel peut être schématisée par

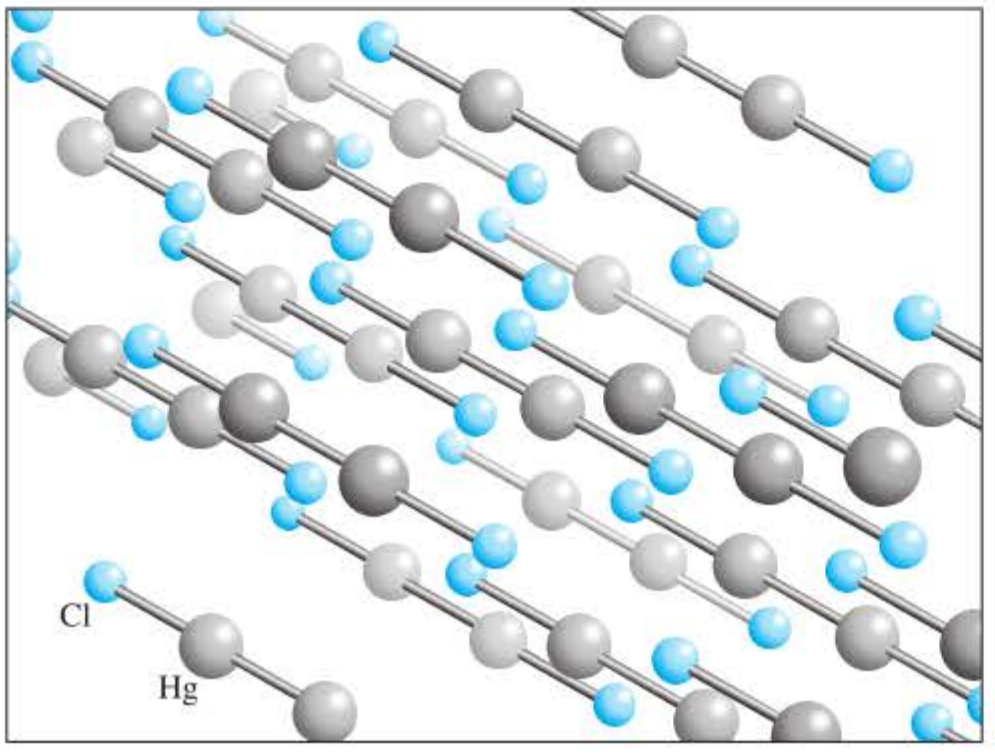
$$\text{Hg} \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{saturé}), \text{KCl}(x\ \text{M}) \parallel$$

où x représente la concentration molaire du chlorure de potassium dans la solution. Le potentiel d'électrode de cette demi-cellule est déterminé par la réaction

$$\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Hg}(\text{l}) + 2\text{Cl}^-$$

et dépend de la concentration en chlorure. Dès lors, la concentration en KCl doit être spécifiée dans la description de l'électrode.

❮ Le terme « saturé » dans une électrode au calomel saturé se rapporte à la concentration en KCl et non à la concentration en calomel. Toutes les électrodes au calomel sont saturées en Hg_2Cl_2 (calomel).



Structure cristalline du calomel Hg_2Cl_2 dont la solubilité dans l'eau est très faible ($K_s = 1{,}8 \cdot 10^{-18}$ à 25°C). Notez la liaison Hg-Hg dans cette structure. Il existe des preuves indéniables qu'un même type de liaison existe en solution aqueuse, c'est pourquoi on représente l'ion mercure(I) par Hg_2^{2+}.

TABLEAU 21-1

Potentiels d'électrodes de référence en fonction de la composition et de la température

	Potentiel (vs ESH)/V				
Température /°C	Calomel 0,1 M*	Calomel 3,5 M†	Calomel saturé*	Ag/AgCl 3,5 M†	Ag/AgCl saturé†
15	0,3362	0,254	0,2511	0,212	0,209
20	0,3359	0,252	0,2479	0,208	0,204
25	0,3356	0,250	0,2444	0,205	0,199
30	0,3351	0,248	0,2411	0,201	0,194
35	0,3344	0,246	0,2376	0,197	0,189

* D'après R. G. Bates, dans *Treatise on Analytical Chemistry*, 2e éd., I. M. Kolthoff et P. J. Elving eds., Partie I, Vol. 1, p. 793. New York : Wiley, 1978.
† D'après D. T. Sawyer, A. Sobkowiak et J. L. Roberts Jr., *Experimental Electrochemistry for Chemists*, New York : Wiley, 1995, p. 192.

Le **tableau 21-1** donne la composition et les potentiels d'électrode de trois électrodes au calomel les plus courantes. Notez que toutes les solutions sont saturées en chlorure de mercure(I) (calomel) et qu'elles ne diffèrent que par leurs concentrations en chlorure de potassium. On trouve sur le marché plusieurs électrodes au calomel comme celle qui est illustrée sur la **figure 21-2**. Le corps en forme de H de l'électrode est en verre et a les dimensions indiquées sur le schéma. La branche droite de l'électrode contient un contact électrique en platine, une petite quantité de pâte de mercure/chlorure de mercure(I) dans du chlorure de potassium saturé et quelques cristaux de KCl. Le tube est rempli de KCl saturé qui sert de jonction électrolytique (voir paragraphe 18B-2) via un morceau de Vycor poreux soudé à l'extrémité de la branche gauche. Ce type de jonction a une résistance relativement élevée (2000 à 3000 Ω) et une capacité limitée de transporter le courant, mais la contamination de la solution d'analyte due aux fuites de chlorure de potassium est infime. Il existe d'autres configurations d'ECS avec une résistance beaucoup plus faible et un meilleur contact avec la solution d'analyte, mais elles ont tendance à relâcher de petites quantités de chlorure de potassium dans l'échantillon. À cause des problèmes de contamination au mercure, on a réduit l'utilisation des ECS, mais pour certaines applications, elles sont préférables aux électrodes de référence Ag-AgCl qui sont décrites ci-après.

On peut facilement construire une jonction électrolytique en remplissant un tube en U avec un gel conducteur préparé en chauffant environ 5 g d'agar-agar dans 100 mL d'une solution aqueuse qui contient environ 35 g de chlorure de potassium. Lorsque le liquide se refroidit, il se forme un gel qui est un bon conducteur mais qui empêche le mélange des solutions dans lesquelles plongent les extrémités du tube. Si l'un des ions du chlorure de potassium interfère dans le processus de mesure, on peut utiliser du nitrate d'ammonium comme électrolyte dans la jonction électrolytique.

L'**agar-agar**, qui se présente sous forme de paillettes translucides, est un hétéropolysaccharide qui est extrait d'une algue d'Inde Orientale. Les solutions d'agar-agar dans l'eau chaude se gélifient en refroidissant.

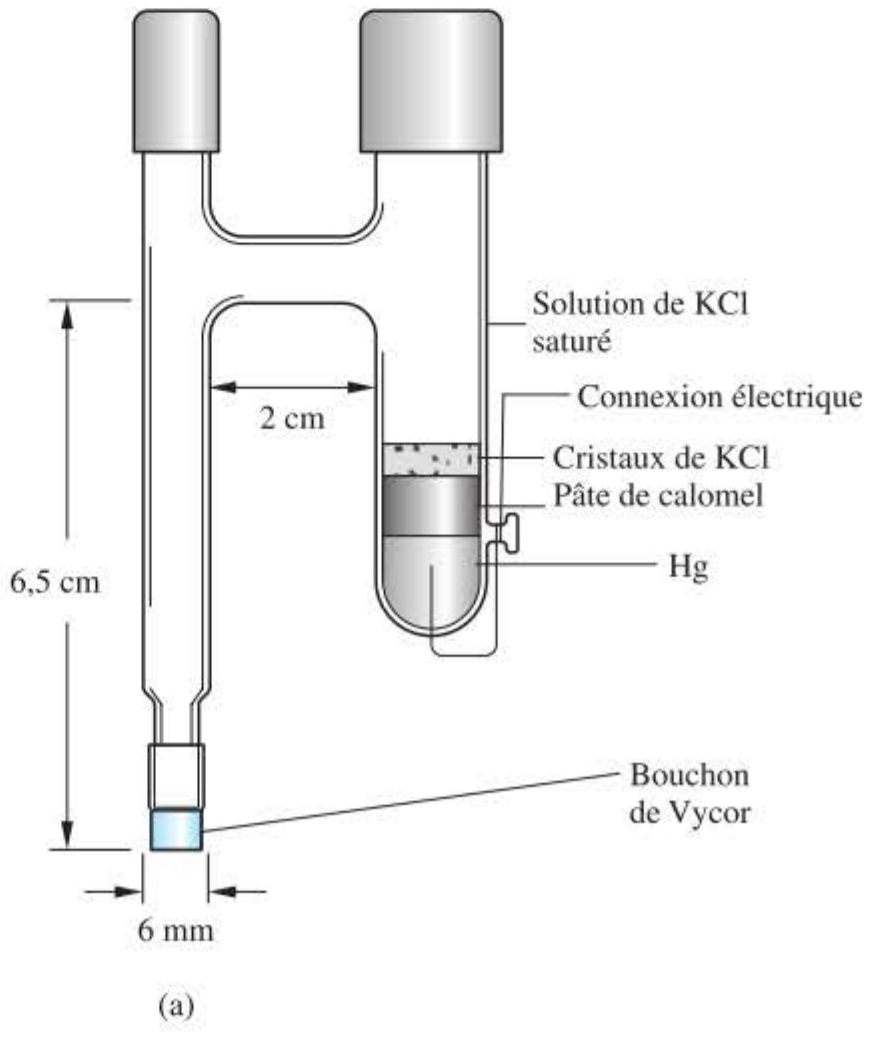


Figure 21-2 Schéma d'une électrode commerciale au calomel saturé. (Reproduit avec l'autorisation de Bioanalytical Systems, W. Lafayette, IN.)

21B-2 Les électrodes de référence argent-chlorure d'argent

L'électrode de référence la plus répandue est constituée d'une électrode d'argent plongeant dans une solution saturée à la fois en chlorure de potassium et en chlorure d'argent :

$$\text{Ag} \mid \text{AgCl(saturé), KCl(saturé)} \parallel$$

À 25°C, le potentiel de l'électrode au calomel saturé versus l'électrode standard à hydrogène vaut + 0,244 V. Pour l'électrode argent-chlorure d'argent saturé, il vaut + 0,199 V.

Le potentiel d'électrode est déterminé par la demi-réaction

$$\text{AgCl(s)} + e^- \rightleftharpoons \text{Ag(s)} + \text{Cl}^-$$

Normalement, on prépare cette électrode avec une solution de chlorure de potassium saturée ou 3,5 M ; les potentiels de ces électrodes sont donnés dans le tableau 21-1. La **figure 21-3** montre un modèle commercial de cette électrode, qui n'est qu'un morceau d'un tube de verre avec une petite ouverture au bas connectée à un bouchon de Vycor pour assurer un contact avec la solution d'analyte. Le tube contient un fil d'argent enrobé d'une couche de chlorure d'argent qui est immergé dans une solution de chlorure de potassium saturée de chlorure d'argent.

Les électrodes argent-chlorure d'argent ont l'avantage de pouvoir être utilisées à des températures supérieures à 60°C, contrairement aux électrodes au calomel. D'autre part, les ions mercure réagissent avec moins de substances que les ions argent (qui peuvent réagir avec les protéines, par exemple). Ces réactions peuvent conduire à un colmatage de la jonction entre l'électrode et la solution d'analyte.

21C LES POTENTIELS DE JONCTION LIQUIDE

Une différence de potentiel se développe au niveau de l'interface qui sépare deux solutions d'électrolyte de compositions différentes. Ce potentiel de jonction résulte d'une distribution différente des cations et des anions de part et d'autre de la frontière

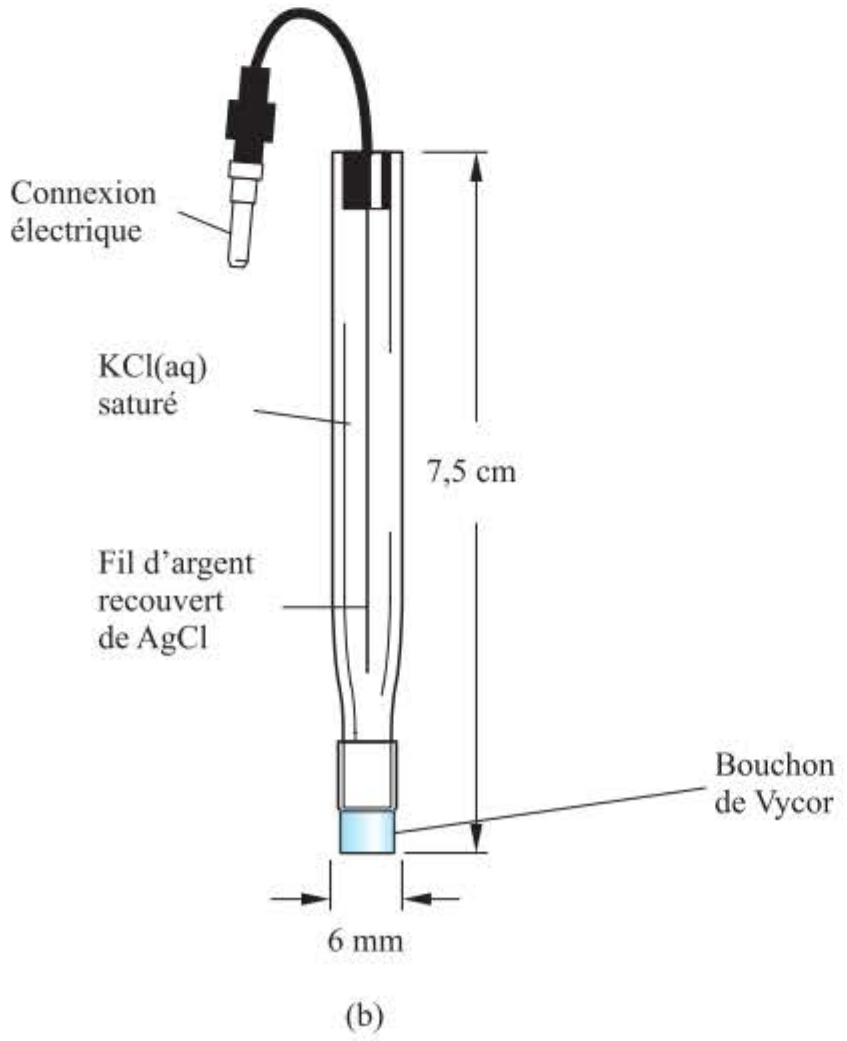


Figure 21-3 Schéma d'une électrode argent-chlorure d'argent montrant les parties de l'électrode qui produisent le potentiel de l'électrode de référence $E_{réf}$ et le potentiel de jonction E_j. (Reproduit avec l'autorisation de Bioanalytical Systems, W. Lafayette, IN.)

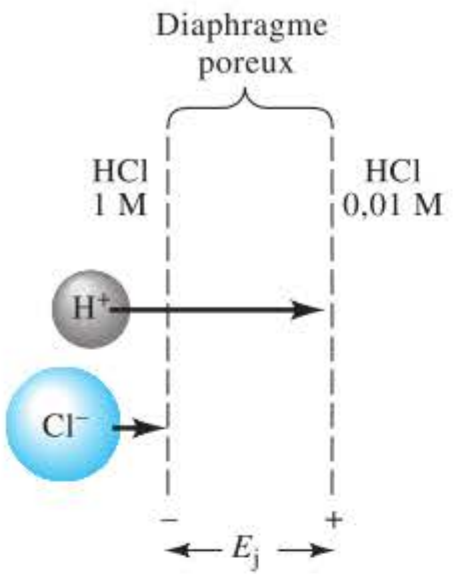


Figure 21-4 Représentation schématique d'une jonction liquide, montrant l'origine du potentiel de jonction E_j. Les longueurs des flèches correspondent aux mobilités relatives des ions.

à cause des différences entre les vitesses de diffusion de ces espèces. La **figure 21-4** montre une jonction liquide très simple constituée de deux solutions d'acide chlorhydrique respectivement 1 M et 0,01 M. Une barrière poreuse inerte, telle qu'une plaque de verre fritté, empêche le mélange des deux solutions. La jonction liquide peut être représentée par

$$\text{HCl(1 M)} \mid \text{HCl(0,01 M)}$$

Les ions H^+ et Cl^- ont tendance à diffuser à travers cette interface, de la solution la plus concentrée vers la plus diluée, donc de gauche à droite. La force qui agit sur chaque ion est proportionnelle à la différence d'activité entre les deux solutions. Dans cet exemple, les ions H^+ sont beaucoup plus mobiles que les ions Cl^-. Par conséquent, ils diffusent plus rapidement que les ions Cl^- et, comme le montre la figure 21-4, cela entraîne une séparation des charges. La zone la plus diluée de l'interface se charge positivement en raison de la diffusion plus rapide des ions H^+. Il s'ensuit que le côté concentré acquiert une charge négative résultant de l'excès d'ions Cl^- moins mobiles. Le champ électrique qui se développe a pour effet de ralentir les ions les plus rapides (H^+) et d'accélérer les plus lents (Cl^-) de sorte qu'un régime stationnaire s'établit rapidement. La différence de potentiel résultant de cette séparation de charges peut valoir plusieurs dizaines de millivolts.

La résultante globale des potentiels de jonction qui se développent aux deux extrémités d'un pont électrolytique n'est que de quelques millivolts.

On peut minimiser l'importance du potentiel de jonction liquide en plaçant une jonction électrolytique entre les deux solutions. Cette jonction est d'autant plus efficace que les mobilités des anions et des cations qui la constituent sont proches et que leurs concentrations sont élevées. Une solution saturée de chlorure de potassium remplit très bien ces deux conditions. Le potentiel de jonction E_j d'un tel pont n'excède pas quelques millivolts.

21D LES ÉLECTRODES INDICATRICES

Les dosages potentiométriques déterminent les *activités* des analytes, contrairement à la plupart des méthodes analytiques qui donnent les *concentrations* des analytes. Notez que l'activité a_X d'une espèce est liée à sa concentration molaire par l'équation 10-2

$$a_X = \gamma_X [X]$$

où γ_X est le coefficient d'activité de X, un paramètre qui dépend de la force ionique de la solution. Puisque les données potentiométriques dépendent des activités, on ne fera généralement pas l'approximation $a_X \approx [X]$ dans ce chapitre.

Une électrode indicatrice idéale répond de manière rapide et reproductible aux variations de concentration d'un ion d'analyte. Bien qu'aucune électrode indicatrice n'ait une réponse absolument spécifique, il en existe actuellement certaines qui ont une sélectivité remarquable. Il y a trois types d'électrodes indicatrices : les métalliques, celles à membrane sélective et les transistors sélectifs à effet de champ.

21D-1 Les électrodes indicatrices métalliques

On classe habituellement les électrodes indicatrices métalliques en **électrodes de première espèce, électrodes de deuxième espèce** et **électrodes rédox inertes**.

Les électrodes de première espèce

Une électrode de première espèce est une électrode de métal pur qui est en équilibre direct avec son cation présent en solution. Une seule réaction est impliquée. Par exemple, l'équilibre entre le cuivre et son cation Cu^{2+} s'écrit

$$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s)$$

avec

$$E_{ind} = E^0_{Cu^{2+}/Cu} - \frac{0,0592}{2} \log \frac{1}{a_{Cu^{2+}}} = E^0_{Cu^{2+}/Cu} + \frac{0,0592}{2} \log a_{Cu^{2+}} \qquad (21\text{-}2)$$

où E_{ind} est le potentiel rédox de l'électrode métallique et $a_{Cu^{2+}}$ l'activité de l'ion (soit approximativement sa concentration molaire, $[Cu^{2+}]$, en solution diluée).

On exprime souvent le potentiel de l'électrode indicatrice en termes de la fonction p du cation ($pX = -\log a_{Cu^{2+}}$). Donc, en combinant cette définition avec l'équation 21-2, on obtient

$$E_{ind} = E^0_{Cu^{2+}/Cu} + \frac{0,0592}{2}\log a_{Cu^{2+}} = E^0_{Cu^{2+}/Cu} - \frac{0,0592}{2}\,pCu$$

L'expression générale pour un métal et son cation est

$$E_{ind} = E^0_{X^{n+}/X} + \frac{0,0592}{n}\log a_{X^{n+}} = E^0_{X^{n+}/X} - \frac{0,0592}{n}\,pX \qquad (21\text{-}3)$$

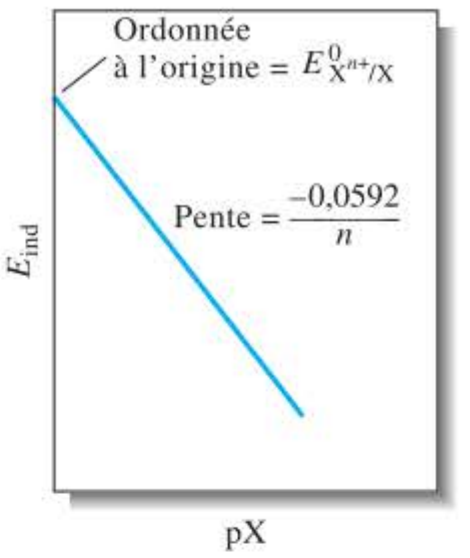


Figure 21-5 Graphique de l'équation 21-3 pour une électrode de première espèce à 25°C.

Cette fonction est représentée sur la **figure 21-5**.

Les électrodes de première espèce ne sont pas souvent utilisées en analyse potentiométrique pour plusieurs raisons. Tout d'abord, les électrodes indicatrices métalliques ne sont pas très sélectives et répondent non seulement à leurs propres cations, mais aussi à d'autres cations plus facilement réductibles. Par exemple, on ne peut pas utiliser une électrode de cuivre pour doser les ions cuivre(II) en présence d'ions argent(I) parce que le potentiel d'électrode dépend aussi de la concentration en Ag^+. En outre, plusieurs électrodes métalliques, comme le zinc et le cadmium, ne peuvent être employées qu'en solution neutre ou basique parce qu'elles se dissolvent en présence d'acide. Troisièmement, certains métaux s'oxydent si facilement que leur utilisation se limite aux solutions préalablement désoxygénées. Enfin, certains métaux plus durs, comme le fer, le chrome, le cobalt et le nickel, n'ont pas des potentiels reproductibles. Pour ces électrodes, les graphiques de E_{ind} en fonction de pX ont des pentes qui diffèrent des valeurs théoriques (soit $-0,0592/n$) d'une manière appréciable et irrégulière. Il s'ensuit que les seuls systèmes d'électrode de première espèce utilisées en potentiométrie sont Ag/Ag^+ et Hg/Hg_2^{2+} en solution neutre et Cu/Cu^{2+}, Zn/Zn^{2+}, Cd/Cd^{2+}, Bi/Bi^{3+}, Tl/Tl^+ et Pb/Pb^{2+} en solution désoxygénée.

Les électrodes de deuxième espèce

Les métaux servent non seulement d'électrodes indicatrices pour leurs propres cations, mais répondent également aux activités des anions qui forment des précipités peu solubles ou des complexes stables avec ces cations. Par exemple, le potentiel d'une électrode d'argent répond de manière reproductible à l'activité en ion chlorure dans une solution saturée en chlorure d'argent. Dans ce cas, la réaction d'électrode peut s'écrire

$$AgCl(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + Cl^- \qquad E^0_{AgCl/Ag} = +0,222\ V\ (vs\ ESH)$$

L'équation de Nernst pour cet équilibre à 25°C est

$$E_{ind} = E^0_{AgCl/Ag} - 0,0592\log a_{Cl^-} = 0,222 + 0,0592\,pCl \qquad (21\text{-}4)$$

L'équation 21-4 montre que le potentiel d'une électrode d'argent est proportionnel à pCl, le logarithme changé de signe de l'activité en ion chlorure. Dès lors, dans une solution saturée en chlorure d'argent, une électrode d'argent peut servir d'électrode indicatrice de deuxième espèce pour l'ion chlorure. Notez que pour une électrode de ce type, le signe du terme logarithmique est l'inverse de celui d'une électrode de première espèce (voir équation 21-3). La **figure 21-6** est un graphique du potentiel de l'électrode d'argent en fonction de pCl.

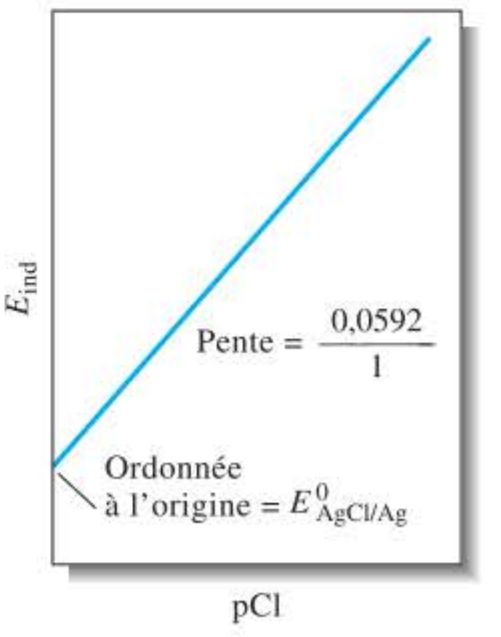


Figure 21-6 Graphique de l'équation 21-4 pour une électrode de deuxième espèce impliquant Cl^-.

Les électrodes métalliques inertes indicatrices de systèmes rédox

Comme on l'a noté dans le chapitre 18, plusieurs conducteurs relativement inertes tels que le platine, l'or, le palladium et le carbone, répondent au potentiel du système rédox avec lequel ils sont en contact. Par exemple, le potentiel d'une électrode de platine plongeant dans une solution contenant du cérium(III) et du cérium(IV) vaut

$$E_{\text{ind}} = E^0_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} - 0,0592 \log \frac{a_{Ce^{3+}}}{a_{Ce^{4+}}}$$

Une électrode de platine est une bonne électrode indicatrice pour les titrages impliquant des solutions étalons de cérium(IV).

21D-2 Les électrodes indicatrices à membrane[2]

Depuis près d'un siècle, la méthode la plus commode pour déterminer le pH consiste à mesurer le potentiel qui se développe à travers une mince membrane de verre qui sépare deux solutions d'acidités différentes. Cette mesure est basée sur un phénomène mentionné pour la première fois en 1906 et étudié depuis lors de manière approfondie par de nombreux chercheurs. Il en résulte que l'on comprend assez bien la sensibilité et la sélectivité des membranes de verre vis-à-vis des ions H^+. Cette compréhension a conduit au développement d'autres types de membranes qui répondent sélectivement à beaucoup d'autres ions.

Les électrodes à membrane sont parfois appelées **électrodes de p-ion** parce que les données qu'elles permettent d'obtenir se présentent habituellement sous forme de fonctions p, telles que pH, pCa ou pNO_3. Dans ce paragraphe, on examine plusieurs types de telles membranes.

Il est important de souligner au début de cette discussion que les électrodes à membrane diffèrent fondamentalement des électrodes métalliques tant par leur conception que par leur principe. Pour illustrer ces différences, on utilise l'électrode de verre destinée aux mesures de pH.

21D-3 L'électrode de verre indicatrice de pH

La **figure 21-7a** représente une *cellule* de mesure du pH constituée d'une électrode indicatrice de verre et d'une électrode de référence au calomel saturé, plongeant toutes deux dans une solution de pH inconnu. L'électrode indicatrice est constituée d'une mince membrane de verre sensible aux ions H^+, qui est soudée à l'extrémité d'un tube en verre à paroi épaisse ou d'un tube en plastique. Ce tube contient un petit volume d'acide chlorhydrique dilué, saturé en chlorure d'argent. Dans certaines électrodes, la solution interne est un tampon contenant des ions chlorure. Un fil d'argent plongeant dans cette solution forme une électrode de référence argent-chlorure d'argent qui est connectée à la borne positive d'un voltmètre. L'électrode au calomel est connectée à l'autre borne.

La figure 21-7a et le schéma de la **figure 21-8** montrent que l'électrode de verre contient deux électrodes de référence : (1) l'électrode externe au calomel et (2) l'électrode interne argent-chlorure d'argent. Bien que l'électrode de référence interne fasse partie de l'électrode de verre, elle ne constitue pas l'élément sensible au pH. *C'est uniquement la mince membrane de verre à l'extrémité de l'électrode qui répond au pH.* À première vue, il peut sembler étonnant qu'un isolant comme le verre (voir note dans la marge) puisse être

La membrane d'une électrode de verre (dont l'épaisseur est de 0,03 à 0,1 mm) a une résistance électrique de l'ordre de 50 à 500 MΩ.

[2] Quelques références pour plus d'informations sur ce sujet : R. S. Hutchins et L. G. Bachas, dans *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*, F. A. Settle, éd., Upper Saddle River, NJ : Prentice-Hall, 1997 ; A. Evans, *Potentiometry and Ion-Selective Electrodes*, New York : Wiley, 1987 ; J. Koryta, *Ions, Electrodes, and Membranes*, 2e éd., New York : Wiley, 1991.

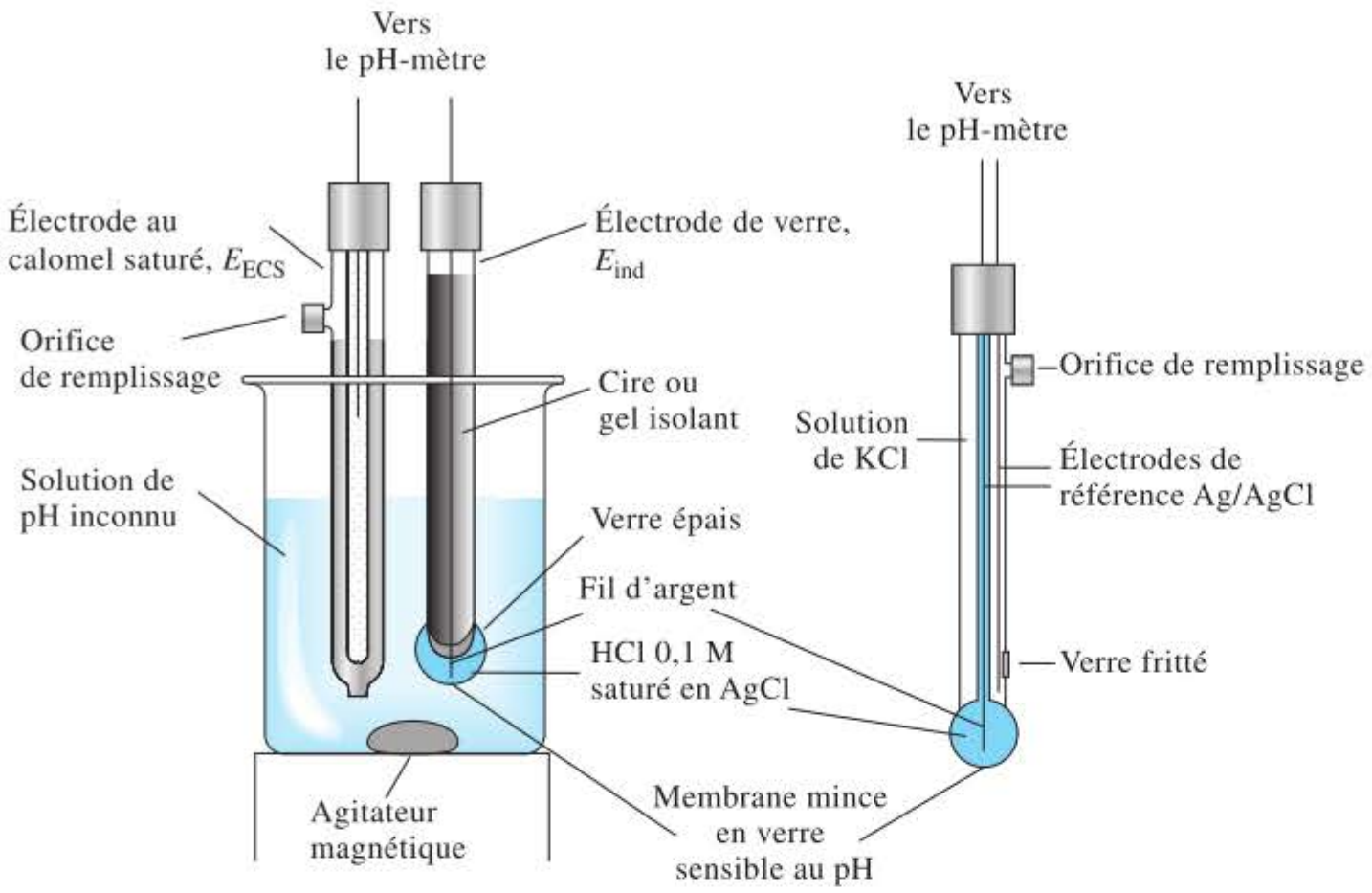


Figure 21-7 Système d'électrodes pour la mesure du pH. (a) Électrode de verre (indicatrice) et électrode au calomel saturé (référence) plongées dans une solution de pH inconnu. (b) Sonde combinée constituée d'une électrode indicatrice de verre et d'une électrode de référence argent-chlorure d'argent. Une deuxième électrode argent-chlorure d'argent sert de référence interne pour l'électrode de verre. Les deux électrodes sont concentriques, avec la référence interne au centre et la référence externe à l'extérieur. La référence est en contact avec la solution d'analyte via le verre fritté ou un autre milieu poreux adéquat. Les sondes combinées constituent la configuration la plus courante des électrodes de verre et de référence pour mesurer le pH.

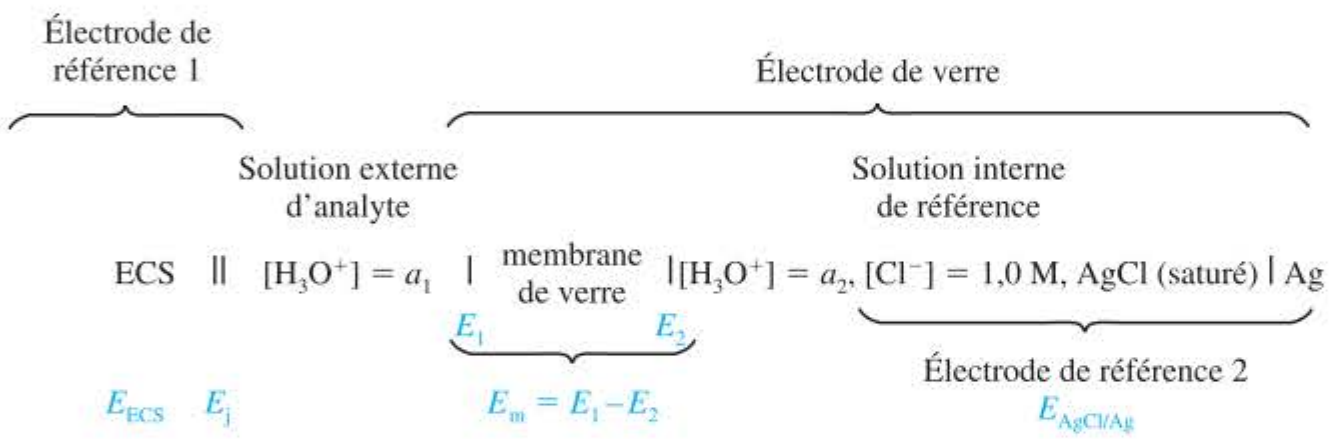


Figure 21-8 Schéma d'une cellule verre/calomel pour la mesure du pH. E_{ECS} est le potentiel de l'électrode de référence, E_j est le potentiel de jonction, a_1 est l'activité des ions H^+ dans la solution d'analyte, E_1 et E_2 sont les potentiels des deux côtés de la membrane de verre, E_m est le potentiel de membrane et a_2 est l'activité des ions H^+ dans la solution de référence interne.

utilisé pour détecter des ions, mais il faut garder à l'esprit que lorsqu'il y a un déséquilibre des charges de part et d'autre d'un matériau, il y a une différence de potentiel à travers le matériau. Dans le cas de l'électrode de verre, la concentration (et l'activité) des protons à l'intérieur de la membrane est constante. La concentration extérieure est déterminée par l'activité des protons dans la solution d'analyte. Cette différence de concentration induit une différence de potentiel que l'on mesure avec un pH-mètre. Notez que les électrodes de référence interne et externe constituent seulement un moyen d'assurer un contact électrique entre les deux côtés de la membrane de verre, et que leurs potentiels sont pratiquement constants à l'exception du potentiel de jonction qui dépend jusqu'à un certain point de la composition de la solution d'analyte. Les potentiels des deux électrodes de référence dépendent des caractéristiques électrochimiques de leurs couples rédox respectifs, mais le potentiel à travers la membrane de verre dépend des caractéristiques physico-chimiques du verre et de sa réponse aux concentrations ioniques des deux côtés de la membrane. Pour comprendre comment fonctionne l'électrode de verre, il faut étudier le mécanisme de création de la différence de charge à travers la membrane qui est à l'origine du potentiel de membrane. Dans les paragraphes suivants, on étudie ce mécanisme et les caractéristiques de ces membranes.

Sur la figure 21-7b, on voit la configuration la plus courante pour mesurer le pH avec une électrode de verre. Dans ce montage, l'électrode de verre et son électrode de référence interne Ag/AgCl sont positionnées au centre d'une sonde cylindrique. Autour de l'électrode de verre se trouve l'électrode de référence externe qui est souvent du type Ag/AgCl. La présence de l'électrode de référence externe n'est pas aussi évidente que dans le montage de la figure 21-7a, mais le dispositif à sonde

unique est beaucoup plus commode et peut être miniaturisé bien plus que le système à deux éléments. La membrane de verre sensible au pH est attachée à l'extrémité de la sonde. Ces électrodes de verre sont fabriquées sous diverses formes et tailles (de 5 cm à 5 μm) qui conviennent à la large gamme des applications industrielles et de laboratoire.

Composition et structure des membranes de verre

De nombreuses recherches ont été consacrées à l'influence de la composition du verre sur la sensibilité des membranes aux ions H^+ et à d'autres cations, et on utilise actuellement une grande diversité de compositions d'électrodes. Le verre Corning 015, qui a été largement utilisé pour confectionner des membranes, est constitué d'environ 22% de Na_2O, 6% de CaO et 72% de SiO_2. Les membranes constituées de ce verre présentent une excellente spécificité aux ions H^+ jusqu'à un pH d'environ 9. Toutefois, à pH plus élevé, le verre devient sensible aux ions Na^+ ainsi qu'à d'autres cations portant une charge unitaire. On utilise actuellement d'autres compositions de verre où les ions Na^+ et Ca^{2+} sont remplacés, en proportions variables, par des ions Li^+ et Ba^{2+}. Ces membranes ont une sélectivité et une durée de vie notablement améliorées.

Comme le montre la **figure 21-9**, un verre au silicate utilisé comme membrane consiste en un réseau tridimensionnel infini dans lequel chaque atome de silicium est lié à quatre atomes d'oxygène et chaque atome d'oxygène est partagé par deux atomes de silicium. Dans les interstices de cette structure, il y a assez de cations pour équilibrer les charges négatives des groupements silicate. Les cations monovalents, comme le sodium et le lithium, peuvent se déplacer dans le réseau et assurer la conduction électrique à l'intérieur de la membrane.

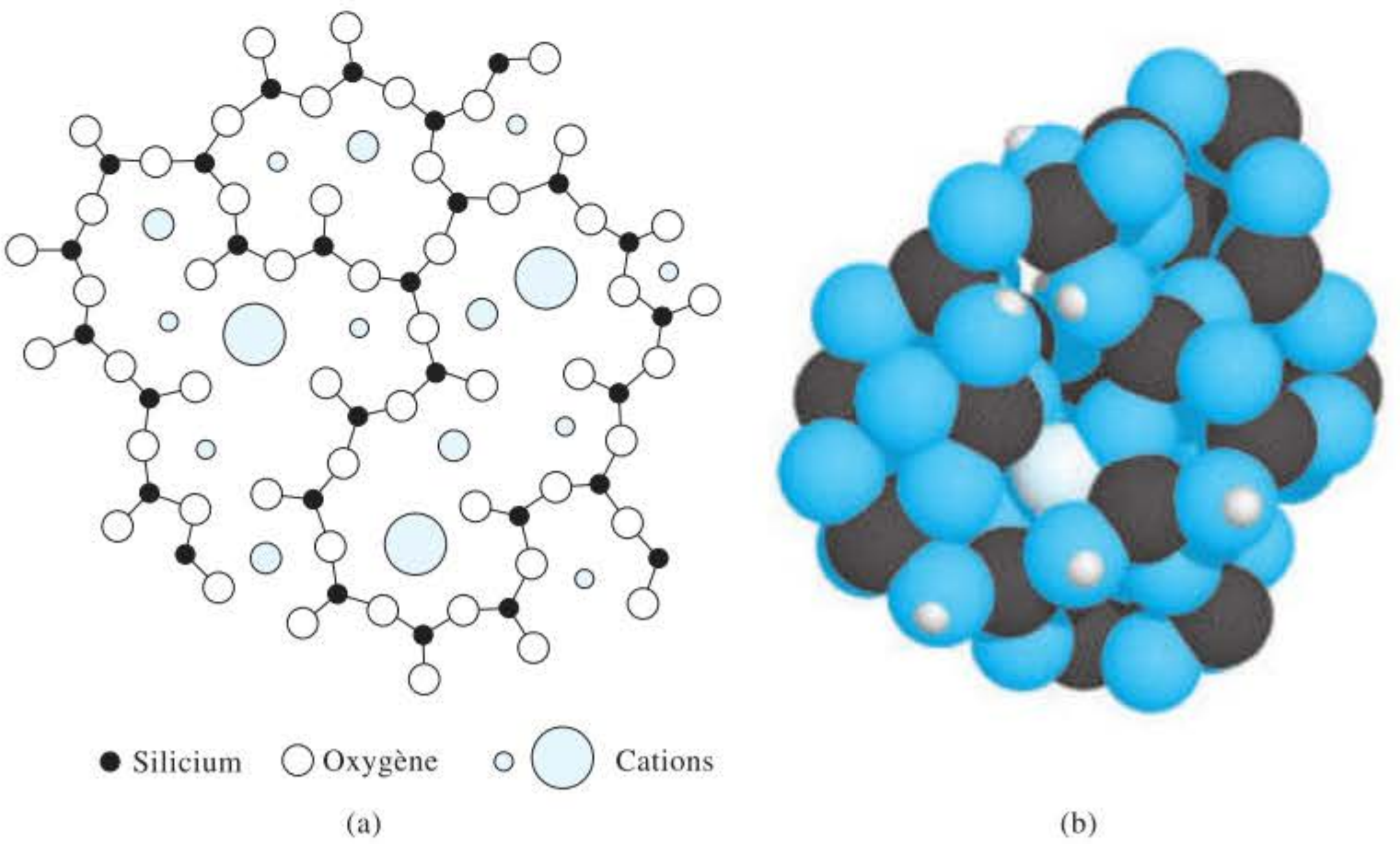


Figure 21-9 (a) Vue en coupe de la structure d'un verre au silicate. Chaque atome de silicium forme les trois liaisons Si–O qui sont représentées et est lié à un quatrième atome d'oxygène, situé soit au-dessus, soit en-dessous du plan du papier. (Adapté avec l'autorisation de G. A. Perley, *Anal. Chem.*, **1949,** *21,* 395, **DOI:** 10.1021/ac60027a013. Copyright 1949 American Chemical Society.) (b) Modèle montrant la structure tridimensionnelle de la silice amorphe avec incorporation d'un ion Na^+ (blanc) et de plusieurs ions H^+ (petits points blancs). Notez que l'ion Na^+ est entouré d'une cage d'atomes d'oxygène et que chaque proton dans le réseau amorphe est lié à un oxygène. Les cavités de la structure, la petite taille et la grande mobilité des protons permettent à ceux-ci de pénétrer profondément dans la surface de la silice. D'autres cations et des molécules d'eau peuvent également être incorporés dans les interstices de la structure.

Il faut hydrater les deux faces d'une membrane de verre avant de l'utiliser comme électrode de mesure du pH. Les verres non hygroscopiques ne répondent pas aux variations du pH. Les verres hygroscopiques perdent aussi leur sensibilité au pH après déshydratation lorsqu'on les conserve dans un dessiccateur. Cependant, cet effet est réversible, et on peut retrouver la sensibilité de l'électrode en la faisant tremper dans l'eau.

Les verres qui absorbent l'eau sont dits **hygroscopiques**.

L'hydratation de la membrane de verre sensible au pH implique une réaction d'échange ionique entre les cations monovalents présents dans les interstices du réseau de verre et les ions H^+ de la solution. Ce processus ne concerne que les cations monovalents parce que les cations di- et trivalents sont trop fortement liés à la structure du silicate pour s'échanger avec des ions de la solution. La réaction d'échange ionique peut donc s'écrire

$$\underset{\text{solution}}{H^+} + \underset{\text{verre}}{Na^+Ve^-} \rightleftharpoons \underset{\text{solution}}{Na^+} + \underset{\text{verre}}{H^+Ve^-} \qquad (21\text{-}5)$$

Les atomes d'oxygène qui ne sont liés qu'à un seul atome de silicium sont les sites négativement chargés Ve^- de cette équation. La constante d'équilibre de cette réaction est tellement grande que les surfaces d'une membrane de verre hydraté sont généralement entièrement constituées d'acide silicique (H^+Ve^-), sauf dans les milieux très alcalins où la concentration en H^+ est extrêmement faible et la concentration en Na^+ très élevée. Dans ce cas, une fraction significative des sites est occupée par des ions Na^+.

Les potentiels impliqués dans une électrode à membrane

La partie inférieure de la figure 21-8 indique que quatre différences de potentiel se développent dans une cellule lorsqu'on y mesure le pH avec une électrode de verre. Deux de celles-ci, $E_{AgCl/Ag}$ et E_{ECS}, sont des potentiels d'électrodes de référence qui sont constants. Une troisième différence de potentiel, le potentiel de jonction E_j, se développe à travers la jonction électrolytique qui sépare l'électrode au calomel de la solution d'analyte. On trouve cette jonction et le potentiel qui lui est associé dans toutes les cellules utilisées pour effectuer des mesures potentiométriques de concentration ionique La quatrième différence de potentiel, la plus importante sur le plan analytique, est le **potentiel de membrane**, E_m, *qui varie avec le pH de la solution d'analyte*. Les deux électrodes de référence assurent seulement les contacts électriques avec les solutions et permettent ainsi de mesurer les variations du potentiel de membrane.

Le potentiel de membrane

La figure 21-8 montre que le potentiel de membrane est la résultante des potentiels E_1 et E_2 qui se développent à chacune des deux *surfaces* de la membrane de verre. L'origine de ces deux potentiels est la charge qui s'accumule suite aux réactions

$$\underset{\text{verre}_1}{H^+Ve^-(s)} \rightleftharpoons \underset{\text{solution}_1}{H^+(aq)} + \underset{\text{verre}_1}{Ve^-(s)} \qquad (21\text{-}6)$$

$$\underset{\text{verre}_2}{H^+Ve^-(s)} \rightleftharpoons \underset{\text{solution}_2}{H^+(aq)} + \underset{\text{verre}_2}{Ve^-(s)} \qquad (21\text{-}7)$$

où l'indice 1 se rapporte à l'interface entre l'extérieur du verre et la solution d'analyte, et l'indice 2 à l'interface entre la solution interne et l'intérieur du verre. C'est à cause de ces deux réactions que les deux surfaces de verre se chargent négativement par rapport aux solutions avec lesquelles elles sont en contact, ce qui donne naissance aux deux potentiels E_1 et E_2 montrés sur la figure 21-8. Les concentrations en ions H^+ dans les solutions situées des deux côtés de la membrane contrôlent les positions des équilibres des équations 21-7 et 21-8 qui déterminent E_1 et E_2. Si les positions des deux équilibres diffèrent, la surface où se produit la plus grande dissociation devient négative par rapport

à l'autre surface. Cette différence de charge induit un potentiel de membrane E_m qui est lié à l'activité en ion H^+ dans chacune des solutions par la relation

$$E_m = E_1 - E_2 = 0{,}0592 \log \frac{a_1}{a_2} \qquad (21\text{-}8)$$

où a_1 est l'activité de la solution d'analyte et a_2 celle de la solution interne. Cette équation est d'allure similaire à l'équation de Nernst. Pour une électrode de verre, l'activité en ions H^+ de la solution interne est constante, et l'équation 21-8 se simplifie en

$$E_m = L' + 0{,}0592 \log a_1 = L' - 0{,}0592 \text{ pH} \qquad (21\text{-}9)$$

avec

$$L' = -0{,}0592 \log a_2$$

Le potentiel de membrane mesure donc l'activité en ions H^+ de la solution externe.

La signification des potentiels de l'équation 21-8 est illustrée par les profils de potentiel de la **figure 21-10**. Ces profils sont représentés en plan de coupe de la membrane, de la solution d'analyte à gauche à la solution interne à droite. À propos de ces profils, il est

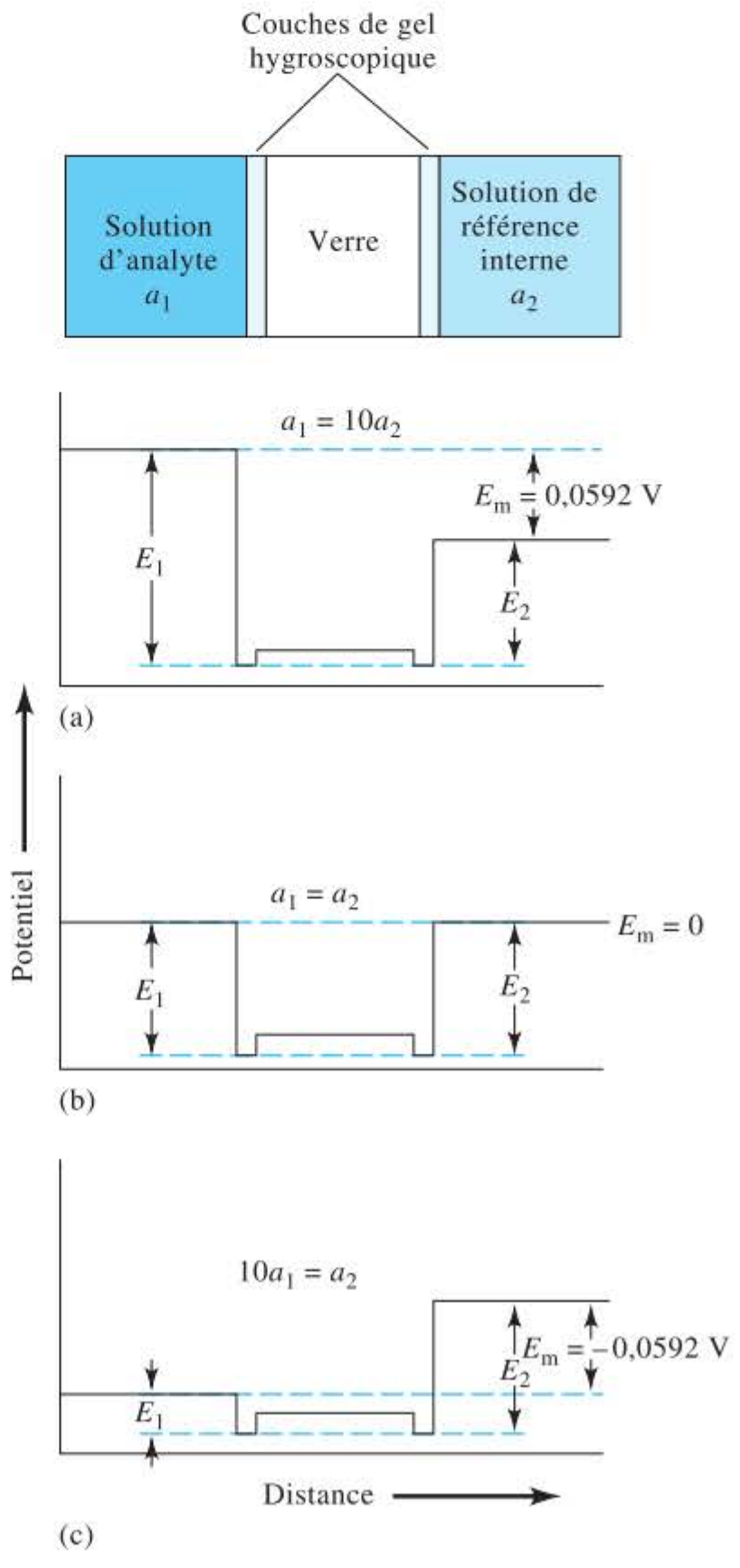


Figure 21-10 Profils de potentiel à travers une membrane de verre, de la solution d'analyte à la solution de référence interne. Les potentiels des électrodes de référence ne sont pas représentés.

important de noter que, indépendamment du potentiel absolu à l'intérieur des couches hygroscopiques ou du verre, le potentiel de membrane est déterminé par la *différence* entre les potentiels des deux côtés de la membrane qui dépend elle-même de l'activité des ions H^+ de part et d'autre de la membrane.

Le potentiel d'asymétrie

Si l'on place des solutions et des électrodes de référence identiques de part et d'autre d'une membrane de verre, le potentiel de membrane devrait être nul. Toutefois, on observe fréquemment un potentiel d'asymétrie de faible amplitude qui varie lentement au cours du temps.

Les origines du potentiel d'asymétrie sont mal connues, mais elles impliquent certainement des causes telles que les différences de tension mécanique entre les deux surfaces de la membrane qui se sont créées en cours de fabrication, l'abrasion mécanique de la surface extérieure lors de l'utilisation et l'attaque chimique de la surface extérieure. Pour éliminer le biais causé par le potentiel d'asymétrie, toutes les électrodes à membrane doivent être étalonnées à l'aide de quelques solutions étalons d'analyte. Il faut effectuer ces étalonnages quotidiennement, et même plus fréquemment en cas d'utilisation intensive de l'électrode.

Le potentiel de l'électrode de verre

Le potentiel d'une électrode indicatrice de verre, E_{ind}, comprend trois termes : (1) le potentiel de membrane donné par l'équation 21-8, (2) le potentiel de l'électrode de référence interne Ag/AgCl et (3) un petit potentiel d'asymétrie, E_{asy}, qui varie lentement au cours du temps :

$$E_{ind} = E_m + E_{AgCl/Ag} + E_{asy}$$

Compte tenu de l'équation 21-9, on obtient

$$E_{ind} = L' + 0{,}0592 \log a_1 + E_{AgCl/Ag} + E_{asy}$$

ou

$$E_{ind} = L + 0{,}0592 \log a_1 = L - 0{,}0592\ \text{pH} \qquad (21\text{-}10)$$

où L est la somme des trois termes constants. Comparez les équations 21-10 et 21-3. Bien que ces deux équations soient de forme similaire et que les deux potentiels résultent de séparations de charges, notez que *les mécanismes qu'elles décrivent sont de nature très différente*.

L'erreur alcaline

En solution basique, les électrodes de verre répondent à la fois aux ions H^+ et aux ions des métaux alcalins. La **figure 21-11** (courbes *C* à *F*) montre l'importance de l'erreur alcaline qui en résulte pour quatre membranes de verre différentes. Ces courbes correspondent à des solutions dont la concentration en Na^+ a été fixée à 1 M pour divers pH. Notez que l'erreur ($pH_{lu} - pH_{réel}$) est négative (les valeurs de pH mesurées sont plus faibles que les valeurs réelles), ce qui sous-entend que l'électrode répond aux ions Na^+ comme aux ions H^+. Cette observation est confirmée par les valeurs obtenues pour des solutions contenant différentes concentrations en ions Na^+. Ainsi à pH 12, l'électrode à membrane Corning 015 (courbe *C* de la figure 21-11) indique un pH de 11,3 lorsqu'elle est dans une solution 1 M en Na^+, mais 11,7 dans une solution 0,1 M en cet ion. Tous les cations monovalents induisent une erreur alcaline dont l'importance dépend à la fois de la nature du cation et de la composition de la membrane de verre.

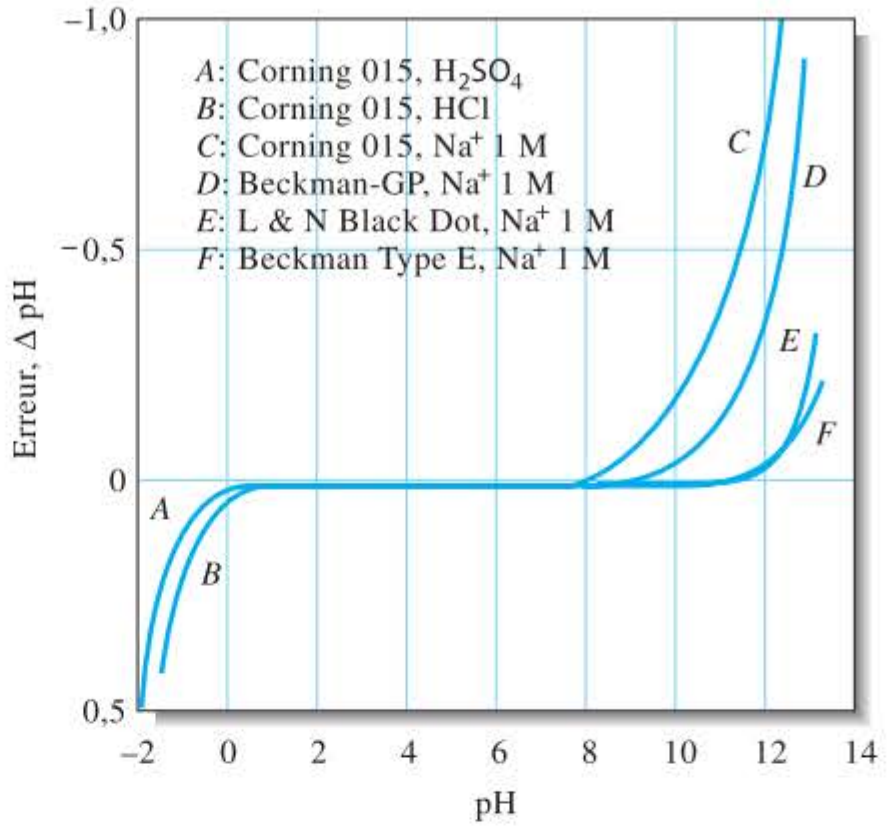


Figure 21-11 Erreur acide et erreur alcaline pour quelques électrodes de verre à 25°C. (R. G. Bates, *Determination of pH,* 2e éd., p. 265. New York : Wiley, 1973. Reproduit avec autorisation.)

L'erreur alcaline peut s'expliquer de manière satisfaisante en admettant l'existence d'un équilibre d'échange entre les ions H^+ présents à la surface du verre et les cations de la solution. Ce processus est décrit par l'équation 21-5 lue en sens inverse, soit

$$\underset{\text{verre}}{H^+Ve^-} + \underset{\text{solution}}{B^+} \rightleftharpoons \underset{\text{verre}}{B^+Ve^-} + \underset{\text{solution}}{H^+}$$

où B^+ représente un cation monovalent, tel que Na^+.

La constante d'équilibre de cette réaction s'écrit

Dans l'équation 21-11, b_1 représente l'activité d'un cation monovalent tel que Na^+ ou K^+.

$$K_{\text{échange}} = \frac{a_1 b_1'}{a_1' b_1} \qquad (21\text{-}11)$$

où a_1 et b_1 représentent les activités de H^+ et B^+ en solution, et a_1' et b_1' les activités de ces ions sur la surface du verre. L'équation 21-11 peut être modifiée pour donner le rapport des activités de B^+ à H^+ sur la surface du verre :

$$\frac{b_1'}{a_1'} = K_{\text{échange}} \frac{b_1}{a_1}$$

Dans le cas des verres utilisés pour les électrodes indicatrices de pH, $K_{\text{échange}}$ est tellement petit que le rapport des activités b_1'/a_1' est habituellement très faible. Toutefois, cette situation change dans les milieux très alcalins. C'est ainsi que le rapport b_1'/a_1' vaut $10^{11} K_{\text{échange}}$ pour une électrode plongeant dans une solution à pH 11 et 1 M en ion Na^+ (voir figure 21-11). Dans ce cas, l'activité des ions Na^+ par rapport à celle des ions H^+ devient assez grande pour que l'électrode réponde aux deux espèces.

Les coefficients de sélectivité

On peut tenir compte de l'effet du cation alcalin B^+ sur le potentiel de membrane d'une électrode indicatrice de pH en ajoutant un terme dans l'équation 21-9, ce qui donne

$$E_m = L' + 0{,}0592 \log (a_1 + k_{H,B} b_1) \qquad (21\text{-}12)$$

Le **coefficient de sélectivité** d'une électrode à membrane sélective est une mesure de sa réponse à d'autres ions.

où $k_{H,B}$ est le **coefficient de sélectivité** de l'électrode. L'équation 21-12 s'applique non seulement aux électrodes de verre indicatrices d'ions H^+, mais également à tous les autres types d'électrodes à membrane. Les valeurs des coefficients de sélectivité sont

comprises entre zéro (pas d'interférence) et des valeurs supérieures à l'unité. Ainsi, si la réponse d'une électrode indicatrice de l'ion A est 20 fois plus forte pour l'ion B que pour l'ion A, $k_{H,B}$ vaut 20. Si la réponse de l'électrode à l'ion C est 1/1000 de sa réponse à A (situation bien plus souhaitable), $k_{H,B}$ vaut 0,001.[3]

Pour une électrode de verre indicatrice du pH, le produit $k_{H,B}b_1$ est généralement beaucoup plus petit que a_1 si le pH est inférieur à 9 ; dans ces conditions, l'équation 21-12 se simplifie pour donner l'équation 21-9. Toutefois, à pH plus élevé et à forte concentration en cations monovalents, le deuxième terme de l'équation 21-12 contribue davantage à la valeur de E_m et on observe une erreur alcaline. Les électrodes conçues spécialement pour des mesures en milieu très alcalin (courbes *E* et *F* de la figure 21-11) ont des valeurs de $k_{H,B}b_1$ notablement plus petites que les électrodes de verre ordinaires.

L'erreur acide

Comme le montre la figure 21-11, l'électrode de verre est usuellement affectée d'une erreur positive lorsque le pH est inférieur à environ 0,5. L'erreur négative ($pH_{lu} - pH_{réel}$) indique que les lectures de pH ont tendance à être trop élevées dans cette région. L'importance de cette erreur dépend de plusieurs facteurs et n'est généralement pas très reproductible. Ses causes ne sont pas bien comprises, mais l'une d'elles est un effet de saturation qui se produit lorsque tous les sites sur le verre sont occupés par des ions H^+. Dans ces conditions, l'électrode ne répond plus à une nouvelle augmentation de la concentration en H^+, et on lit des valeurs de pH trop élevées.

21D-4 Les électrodes de verre indicatrices d'autres cations

L'erreur alcaline des premières électrodes de verre a conduit à des recherches concernant l'effet de la composition du verre sur l'importance de cette erreur. Une des conséquences a été le développement de verres pour lesquels l'erreur alcaline est négligeable en dessous de pH 12 (voir les courbes *E* et *F*, figure 21-11). D'autres études ont conduit à des verres dont la composition permet le dosage de cations autres que H^+. L'effet souhaité est obtenu en incorporant Al_2O_3 ou B_2O_3 dans le verre. On a ainsi mis au point des électrodes de verre qui permettent le dosage potentiométrique direct d'ions monovalents tels que Na^+, K^+, NH_4^+, Rb^+, Cs^+, Li^+ et Ag^+. Certains de ces verres sont relativement sélectifs pour quelques cations monovalents. Il existe actuellement sur le marché des électrodes de verre sélectives pour Na^+, K^+, NH_4^+, et d'autres qui mesurent la concentration totale en cations monovalents.

21D-5 Les électrodes à membrane liquide

Le potentiel d'une électrode à membrane liquide se développe à travers l'interface entre la solution contenant l'analyte et un échangeur d'ions liquide qui forme des liaisons sélectives avec l'ion analyte. Ces électrodes ont été mises au point pour le dosage potentiométrique direct de nombreux cations polyvalents et de certains anions.

La **figure 21-12** est le schéma d'une électrode à membrane liquide indicatrice de l'ion calcium. Elle est constituée d'une membrane conductrice qui forme des liaisons sélectives avec les ions calcium, d'une solution interne dont la concentration en chlorure de calcium est fixée, et d'une électrode d'argent recouverte de chlorure d'argent qui sert d'électrode de référence interne. Notez les similitudes entre l'électrode à membrane

[3] Pour des tables de coefficients de sélectivité de diverses membranes et espèces ioniques, voir Y. Umezawa, *CRC Handbook of Ion Selective Electrodes : Selectivity Coefficients*. Boca Raton, FL : CRC Press, 1990.

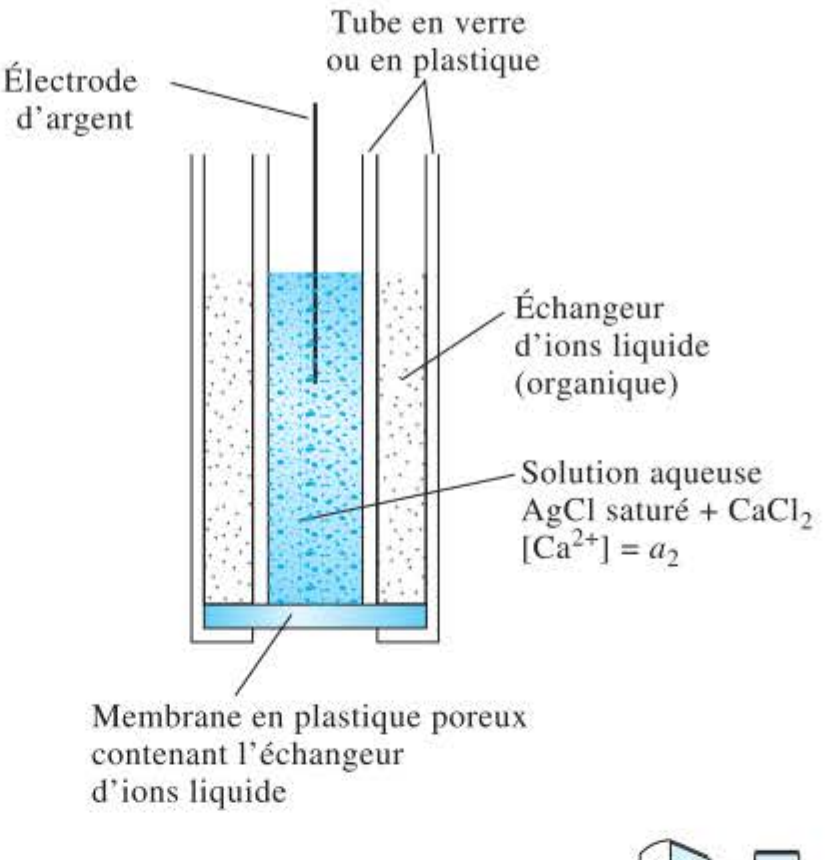
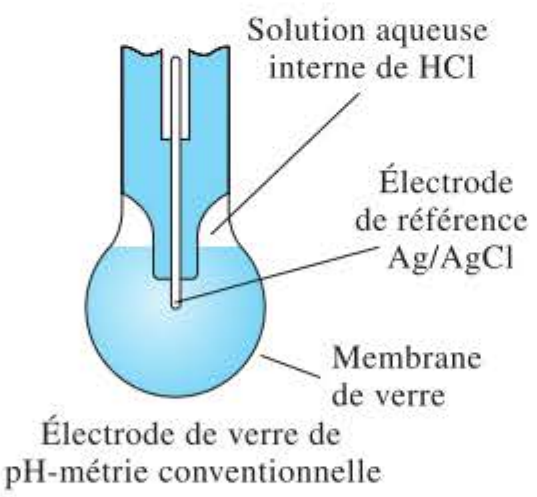


Figure 21-12 Schéma d'une électrode à membrane liquide indicatrice de Ca^{2+}.



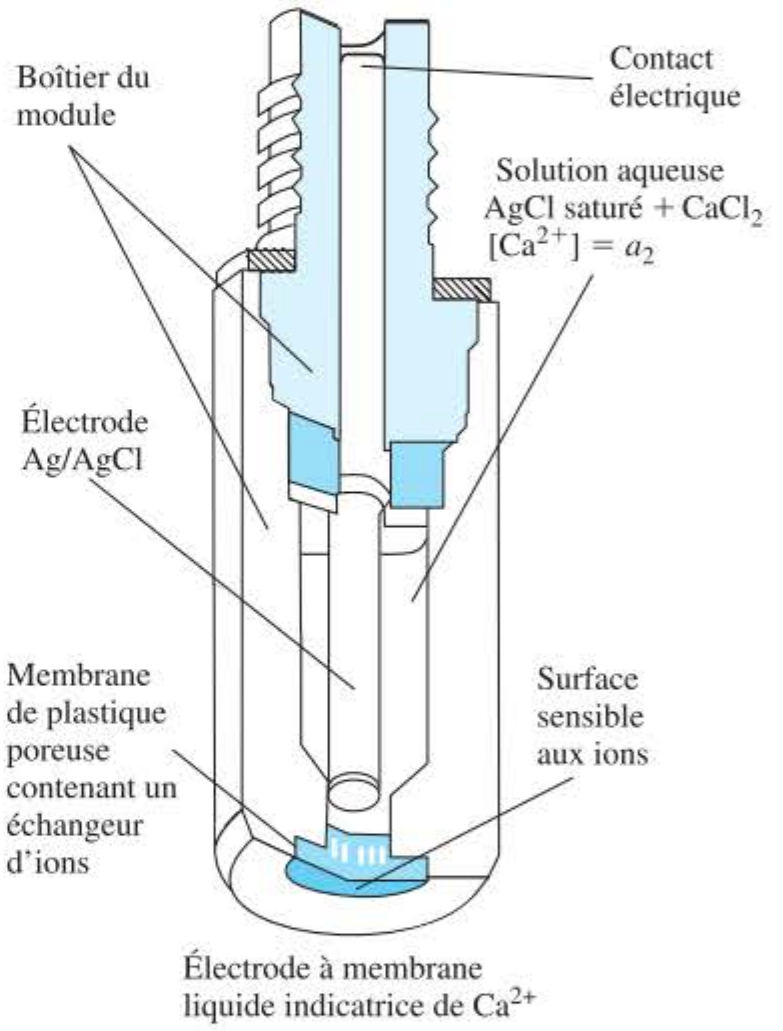


Figure 21-13 Comparaison entre une électrode de verre indicatrice du pH et une électrode à membrane liquide indicatrice de l'ion calcium. (Document de Orion Research, Boston, MA.)

liquide et l'électrode de verre, comme le montre la **figure 21-13**. La substance active dans la membrane est un échangeur d'ions constitué de dialkylphosphate de calcium qui est pratiquement insoluble dans l'eau. Dans les électrodes représentées sur les figures 21-12 et 21-13, l'échangeur d'ions est dissous dans un liquide organique non miscible que l'on force par gravité dans les pores d'un disque poreux hydrophobe. Ce disque sert donc de membrane de séparation entre la solution interne et la solution d'analyte. Dans un modèle plus récent, l'échangeur d'ions est immobilisé dans un gel épais de chlorure de polyvinyle disposé à l'extrémité d'un tube qui contient la solution interne et l'électrode de référence (voir figure 21-13 à droite). Dans les deux cas, l'équilibre de dissociation qui s'établit à chaque interface de la membrane est analogue aux équations 21-6 et 21-7 :

Hydrophobie signifie *peur de l'eau*. Le disque hydrophobe est poreux pour les liquides organiques, mais il repousse l'eau.

$$\underset{\text{organique}}{[(RO)_2POO]_2Ca} \rightleftharpoons \underset{\text{organique}}{2(RO)_2POO^-} + \underset{\text{aqueux}}{Ca^{2+}}$$

où R est un groupement aliphatique de masse molaire élevée. Comme pour l'électrode de verre, un potentiel se développe à travers la membrane lorsque le degré de

dissociation de l'échangeur d'ions sur une des surfaces diffère de celui de l'autre. Ce potentiel résulte des différences d'activité en ion calcium entre les solutions interne et externe. La relation entre le potentiel de membrane et les activités en ion calcium est donnée par une équation semblable à l'équation 21-8 :

$$E_m = E_1 - E_2 = \frac{0,0592}{2} \log \frac{a_1}{a_2} \qquad (21\text{-}13)$$

où a_1 et a_2 sont les activités de l'ion calcium respectivement dans les solutions externe et interne. Puisque l'activité en ion calcium dans la solution interne est constante,

$$E_m = N + \frac{0,0592}{2} \log a_1 = N - \frac{0,0592}{2} \text{pCa} \qquad (21\text{-}14)$$

où N est une constante (comparez les équations 21-14 et 21-9). Notez qu'un facteur 2 apparaît au dénominateur du coefficient du terme logarithmique parce que l'ion calcium est divalent.

La sensibilité aux ions calcium d'une électrode à membrane liquide commerciale est 50 fois plus grande qu'aux ions magnésium et 1000 fois plus grande qu'aux ions sodium ou potassium. On peut mesurer l'activité des ions calcium jusqu'à $5 \cdot 10^{-7}$ M. La réponse de l'électrode est indépendante du pH entre 5,5 et 11. À des valeurs de pH plus basses, des ions H^+ remplacent une partie des ions Ca^{2+} sur l'échangeur ; l'électrode répond dès lors au pH comme au pCa.

L'électrode à membrane liquide indicatrice de l'ion calcium est un outil précieux dans les recherches en physiologie, parce que cet ion joue un rôle important dans les mécanismes liés à l'influx nerveux, la formation des os, la contraction musculaire, le rythme cardiaque, la fonction tubulaire rénale et probablement l'hypertension. La plupart de ces mécanismes dépendent plus de l'activité des ions calcium que de leur concentration, or l'activité est précisément le paramètre mesuré par l'électrode.

L'électrode à membrane liquide indicatrice de l'ion potassium est également très utile en physiologie parce que la transmission des signaux nerveux implique le passage de cet ion à travers les membranes des cellules nerveuses. L'étude de ce mécanisme nécessite une électrode capable de détecter de faibles concentrations en ions potassium dans des milieux contenant des concentrations beaucoup plus élevées en ions sodium. Plusieurs électrodes à membrane liquide semblent prometteuses à cet égard. L'une est basée sur l'utilisation d'un antibiotique, la valinomycine, un éther cyclique qui a une forte affinité pour l'ion potassium. Une membrane liquide constituée de valinomycine dans le diphényléther a une réponse environ 10^4 fois plus élevée pour l'ion potassium que pour l'ion sodium.[4] La **figure 21-14** est l'agrandissement photographique d'une microélectrode utilisée pour déterminer la teneur en potassium d'une seule cellule biologique.

Le **tableau 21-2** présente quelques électrodes à membrane liquide disponibles sur le marché. Les électrodes sensibles aux anions utilisent une solution organique contenant une résine échangeuse d'anion. On a mis au point des électrodes à membrane liquide indicatrices des ions Ca^{2+}, K^+, NO_3^- et BF_4^-. C'est un gel de chlorure de polyvinyle qui contient le liquide où s'effectue l'échange. Ces électrodes ressemblent aux électrodes cristallines décrites dans le paragraphe suivant. Dans l'encadré 21-1, on décrit comment fabriquer une électrode sélective à membrane liquide artisanale.

Les microélectrodes à membrane sélective peuvent être utilisées pour mesurer l'activité d'un ion à l'intérieur d'un organisme vivant.

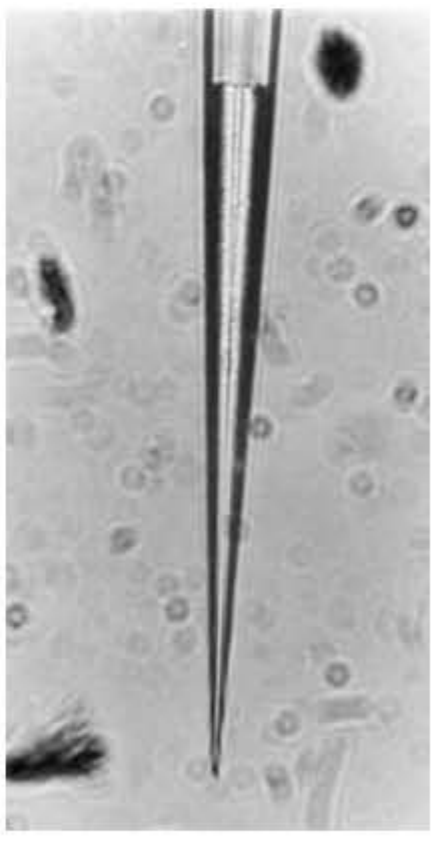


Figure 21-14 Photographie d'une microélectrode à échangeur d'ions liquide indicatrice de l'ion potassium contenant 125 µm d'échangeur d'ions à l'intérieur de sa pointe. La photo originale a été agrandie 400 ×. (Reproduit avec autorisation d'après *Anal. Chem.*, mars **1971**, *43(3)*, 89A-93A. Copyright 1971 American Chemical Society.)

[4]M. S. Frant et J. W. Ross Jr., *Science*, **1970**, *167*, 987, **DOI:** 10.1126/science.167.3920.987.

TABLEAU 21-2

Caractéristiques d'électrodes à membrane liquide*

Ion analyte	Domaine de concentration/M†	Principales interférences‡
NH_4^+	10^0 à $5 \cdot 10^{-7}$	H^+ <1, Li^+ $5 \cdot 10^{-1}$, Na^+ $8 \cdot 10^{-2}$, K^+ $6 \cdot 10^{-4}$, Cs^+ $5 \cdot 10^{-2}$, Mg^{2+} >1, Ca^{2+} >1, Sr^{2+} >1, Ba^{2+} >0,5, Zn^{2+} $1 \cdot 10^{-2}$
Cd^{2+}	10^0 à $5 \cdot 10^{-7}$	Hg^{2+} et Li^+ (empoisonne l'électrode à $>10^{-7}$ M), Fe^{3+} (à >0,1[Cd^{2+}]), Pb^{2+} (à >[Cd^{2+}]), Cu^{2+} (possible)
Ca^{2+}	10^0 à $5 \cdot 10^{-7}$	Pb^{2+} 10^{-5}, Hg^{2+} $4 \cdot 10^{-3}$, H^+, Sr^{2+} $6 \cdot 10^{-3}$, Fe^{2+} $2 \cdot 10^{-2}$, Cu^{2+} $4 \cdot 10^{-2}$, Ni^{2+} $5 \cdot 10^{-2}$, NH_3 0,2, Na^+ 0,2, $Tris^+$ 0,3, Li^+ 0,3, K^+ 0,4, Ba^{2+} 0,7, Zn^{2+} 1,0, Mg^{2+} 1,0
Cl^-	10^0 à $5 \cdot 10^{-6}$	rapport d'interférence maximal admissible pour [Cl^-] : OH^- 80, Br^- $3 \cdot 10^{-3}$, I^- $5 \cdot 10^{-7}$, S^{2-} 10^{-6}, CN^- $2 \cdot 10^{-7}$, NH_3 0,12, $S_2O_3^{2-}$ 0,01
BF_4^-	10^0 à $7 \cdot 10^{-6}$	ClO_4^- $5 \cdot 10^{-7}$, I^- $5 \cdot 10^{-6}$, ClO_3^- $5 \cdot 10^{-5}$, CN^- $5 \cdot 10^{-4}$, Br^- 10^{-3}, NO_2^- 10^{-3}, NO_3^- $5 \cdot 10^{-5}$, HCO_3^- $3 \cdot 10^{-3}$, Cl^- $5 \cdot 10^{-2}$, $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-}, PO_4^{3-} $8 \cdot 10^{-2}$, OAc^- 0,2, F^- 0,6, SO_4^{2-} 1,0
NO_3^-	10^0 à $7 \cdot 10^{-6}$	ClO_4^- 10^{-7}, I^- $5 \cdot 10^{-6}$, ClO_3^- $5 \cdot 10^{-5}$, CN^- 10^{-4}, Br^- $7 \cdot 10^{-4}$, HS^- 10^{-3}, HCO_3^- 10^{-2}, CO_3^{2-} $2 \cdot 10^{-2}$, Cl^- $3 \cdot 10^{-2}$, $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} $5 \cdot 10^{-2}$, PO_4^{3-}, OAc^- 0,2, F^- 0,6, SO_4^{2-} 1,0
NO_2^-	$1{,}4 \cdot 10^{-6}$ à $3{,}6 \cdot 10^{-6}$	salicylate $7 \cdot 10^{-1}$, I^- $2 \cdot 10^{-3}$, Br^- 10^{-1}, ClO_4^- $3 \cdot 10^{-1}$, acétate $2 \cdot 10^{-1}$, HCO_3^- $2 \cdot 10^{-1}$, NO_3^- $2 \cdot 10^{-1}$, SO_4^{2-} $2 \cdot 10^{-1}$, Cl^- 10^{-1}, ClO_4^- 10^{-1}, F^- 10^{-1}
ClO_4^-	10^0 à $7 \cdot 10^{-6}$	I^- $2 \cdot 10^{-3}$, ClO_3^- $2 \cdot 10^{-2}$, CN^-, Br^- $4 \cdot 10^{-2}$, NO_2^-, NO_3^- $5 \cdot 10^{-2}$, HCO_3^-, CO_3^{2-} 2, Cl^-, $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-}, PO_4^{3-}, OAc^-, F^-, SO_4^{2-}
K^+	10^0 à $1 \cdot 10^{-6}$	Cs^+ $3 \cdot 10^{-4}$, NH_4^+, Tl^+ $6 \cdot 10^{-3}$, H^+ 10^{-2}, Ag^+, $Tris^+$ 1,0, Li^+, Na^+ 2,0
Dureté de l'eau (Ca^{2+} + Mg^{2+})	10^{-3} à $6 \cdot 10^{-6}$	Cu^{2+}, Zn^{2+} $3 \cdot 10^{-5}$, Ni^{2+} 10^{-4}, Sr^{2+} $4 \cdot 10^{-4}$, Fe^{2+} $6 \cdot 10^{-5}$, Ba^{2+} $6 \cdot 10^{-4}$, Na^+ $3 \cdot 10^{-2}$, K^+ 0,1

* Toutes les électrodes sont du type membrane plastique. Sauf indication contraire, toutes les valeurs sont des coefficients de sélectivité.
† D'après le catalogue des produits, Boston, MA : Thermo Orion, 2006.
‡ D'après les notices des produits, Boston, MA : Thermo Orion, 2003.

ENCADRÉ 21-1

Une électrode sélective à membrane liquide facile à construire

Vous pouvez fabriquer une électrode sélective à membrane liquide à l'aide de la verrerie et des produits disponibles dans la plupart des laboratoires.[5] Il vous faut un pH-mètre, deux électrodes de référence, un creuset ou un tube muni d'un disque en verre fritté, du triméthylchlorosilane et un échangeur d'ions liquide.

Coupez d'abord le creuset filtrant (ou éventuellement un tube muni d'un verre fritté) comme le montre la **figure 21E-1**. Nettoyez et séchez soigneusement le creuset, puis aspirez un peu de trimétylchlorosilane dans le frittage. Cette opération en rend le verre hydrophobe. Rincez le frittage à l'eau, séchez-le et imprégnez-le d'un échangeur d'ions liquide commercial. Après une minute, enlevez l'excès d'échangeur. Versez dans le creuset quelques millilitres d'une solution 10^{-2} M de l'ion choisi, placez une électrode de référence dans la solution, et voilà, vous avez une excellente électrode à membrane sélective. Les détails complets du lavage, du séchage et de la préparation de l'électrode sont donnés dans l'article original.

[5]T. K. Christopoulos et E. P. Diamandis, *J. Chem. Educ.*, **1988**, *65*, 648, **DOI:** 10.1021/ed1065p648.

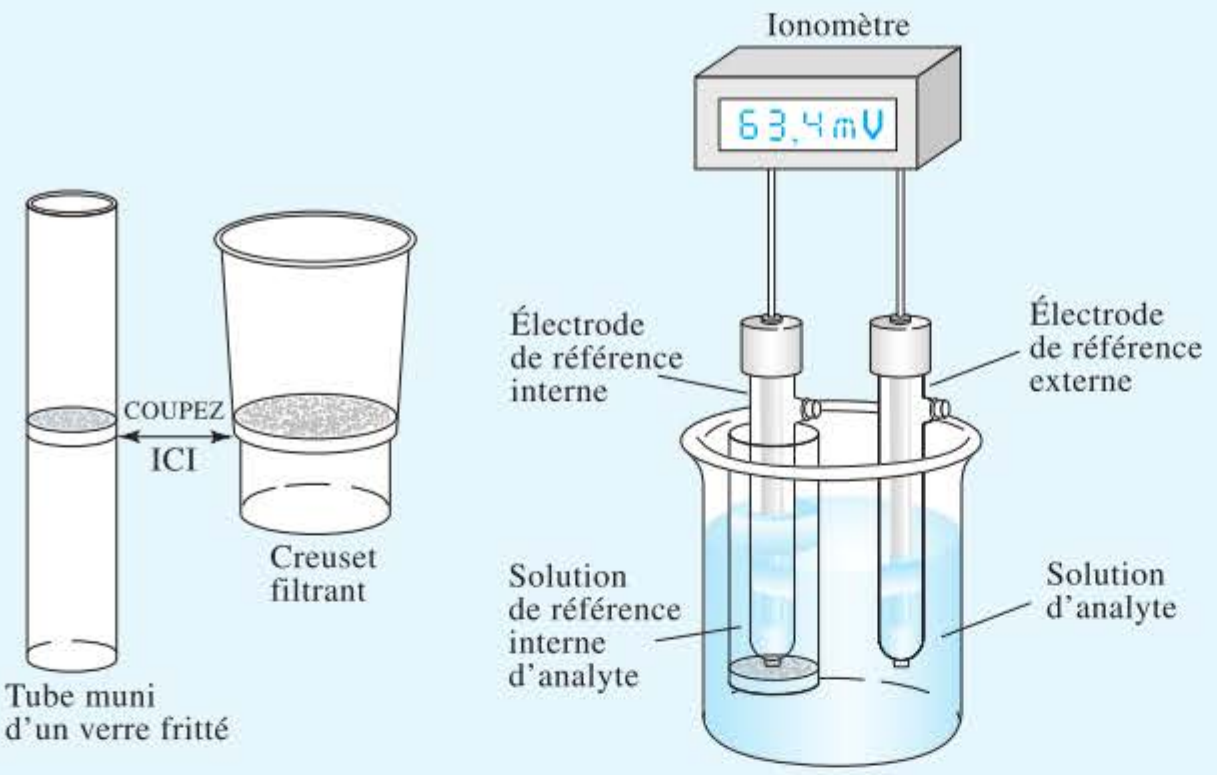


Figure 21E-1 Une électrode à membrane liquide artisanale.

Connectez cette électrode à membrane sélective et la deuxième électrode de référence au pH-mètre, comme le montre la figure 21E-1. Préparez une série de solutions étalons de l'ion choisi, mesurez le potentiel de cellule pour chaque concentration, tracez le graphique de $E_{cellule}$ en fonction de log c et effectuez une analyse des résultats par la méthode des moindres carrés (voir chapitre 8). Comparez la pente de la droite avec la pente théorique de (0,0592 V)/n. Mesurez le potentiel d'une solution inconnue de l'ion et calculez sa concentration à partir des paramètres de la méthode des moindre carrés.

21D-6 Les électrodes à membrane cristalline

Une multitude de travaux ont été consacrés à la mise au point de membranes solides qui sont sélectives vis-à-vis des anions, tout comme certains verres répondent aux cations. On a vu que la nature des sites anioniques présents sur une surface de verre détermine la sélectivité d'une membrane pour certains cations. Par analogie, on peut s'attendre à ce qu'une membrane possédant des sites cationiques réponde sélectivement aux anions.

Des membranes préparées à partir de pastilles moulées d'halogénures d'argent ont été utilisées avec succès en tant qu'électrodes pour le dosage sélectif des ions chlorure, bromure et iodure. Par ailleurs, il existe sur le marché une électrode basée sur une membrane polycristalline d'Ag_2S permettant le dosage de l'ion sulfure. Dans ces deux types de membranes, les ions argent sont suffisamment mobiles pour conduire l'électricité à travers le milieu solide. Des mélanges de PbS, CdS et CuS avec Ag_2S donnent des membranes indicatrices respectivement des ions Pb^{2+}, Cd^{2+} et Cu^{2+}. L'ion argent doit être présent dans ces membranes pour conduire l'électricité, parce que les ions divalents sont immobiles dans le cristal. Le potentiel qui se développe à travers les électrodes solides cristallines obéit à une relation similaire à l'équation 21-9.

Une électrode cristalline indicatrice de l'ion fluorure est également commercialisée. La membrane est constituée d'une lamelle d'un monocristal de fluorure de lanthane dopé au fluorure d'europium(II) pour en augmenter la conductivité. Cette membrane, fixée entre une solution de référence et la solution à doser, répond à des activités en ion fluorure comprises entre 10^0 et 10^{-6} M. La sensibilité de cette électrode aux ions fluorure est supérieure de plusieurs puissances de 10 à sa sensibilité aux anions usuels ; seul l'ion hydroxyde présente une interférence importante.

Le **tableau 21-3** présente quelques électrodes à membrane solide disponibles sur le marché.

TABLEAU 21-3

Caractéristiques d'électrodes cristallines*

Ion analyte	Domaine de concentration/M	Interférences principales
Br^-	10^0 à $5 \cdot 10^{-6}$	CN^-, I^-, S^{2-}
Cd^{2+}	10^{-1} à $1 \cdot 10^{-7}$	Fe^{2+}, Pb^{2+}, Hg^{2+}, Ag^+, Cu^{2+}
Cl^-	10^0 à $5 \cdot 10^{-5}$	CN^-, I^-, Br^-, S^{2-}, OH^-, NH_3
Cu^{2+}	10^{-1} à $1 \cdot 10^{-8}$	Hg^{2+}, Ag^+, Cd^{2+}
CN^-	10^{-2} à $1 \cdot 10^{-6}$	S^{2-}, I^-
F^-	saturé à $1 \cdot 10^{-6}$	OH^-
I^-	10^0 à $5 \cdot 10^{-8}$	CN^-
Pb^{2+}	10^{-1} à $1 \cdot 10^{-6}$	Hg^{2+}, Ag^+, Cu^{2+}
Ag^+/S^{2-}	Ag^+ : 10^0 à $1 \cdot 10^{-7}$ S^{2-} : 10^0 à $1 \cdot 10^{-7}$	Hg^{2+}
SCN^-	10^0 à $5 \cdot 10^{-6}$	I^-, Br^-, CN^-, S^{2-}

* D'après *Orion Guide to Ion Analysis*. Boston, MA : Thermo Electron Corp., 1992.

21D-7 Les transistors indicateurs d'ions à effet de champ (ISFET)

Le **transistor à effet de champ** de type MOSFET* est un minuscule dispositif à semi-conducteur solide largement utilisé dans les ordinateurs et autres circuits électroniques comme commutateur de courant électrique. Un des problèmes qui se pose lors de l'utilisation de ce type de dispositif dans les circuits électroniques résulte de son extrême sensibilité aux impuretés ioniques superficielles, aussi l'industrie électronique a-t-elle consacré de gros investissements pour minimiser ou éliminer ce problème pour produire des transistors stables.

Des scientifiques ont tiré parti de la sensibilité des MOSFET aux impuretés ioniques superficielles en l'appliquant au dosage potentiométrique sélectif de divers ions. Ces études ont conduit au développement de plusieurs **transistors sélectifs à effet de champ** appelés **ISFET**.* La théorie de leur sensibilité sélective aux ions est bien comprise et est décrite dans l'encadré 21-2.[6]

Les **ISFET** sont des transistors sélectifs à effet de champ.

Les ISFET présentent des avantages importants par rapport aux électrodes à membrane, comme leur robustesse, leur petite taille, leur inertie vis-à-vis d'un environnement agressif, la rapidité de leur réponse et leur faible impédance électrique.

ENCADRÉ 21-2

La structure et les performances des senseurs ISFET

Le transistor à effet de champ MOSFET est un dispositif à semi-conducteur solide qui est utilisé comme commutateur de signaux dans les ordinateurs et de nombreux types de circuits électroniques. La **figure 21E-2** montre une coupe (a) et un schéma (b) d'un MOSFET à mode d'amplification à canaux de type *n*. Les techniques modernes de fabrication des semi-conducteurs sont utilisées pour construire le MOSFET sur la surface d'un semi-conducteur de type *p* appelé le substrat. Pour une discussion des caractéristiques des semi-conducteurs de type *n* et de type *p*, voyez le paragraphe 25A-4 relatif aux photodiodes au silicium. Comme le montre la figure 21E-2a, on forme deux îlots de

*N.d.tr. : en anglais : *Metal Oxide Field Effect Transistor*.
*N.d.tr. : en anglais : *Ion Selective Field Effect Transistor*.
[6]Pour une explication détaillée de la théorie des ISFET, voir J. Janata, *Principles of Chemical Sensors*, 2e éd., New York : Plenum, 2009 p. 156-167.

semi-conducteurs de type *n* sur la surface du substrat de type *p* qui est ensuite recouverte d'une couche isolante de SiO_2. La dernière étape du processus de fabrication est le dépôt des conducteurs métalliques qui sont utilisés pour connecter le MOSFET aux circuits extérieurs. Il y a en tout quatre de ces connexions qui vont respectivement au drain, à la grille, à la source et au substrat, comme le montre la figure.

La zone séparant le drain et la source à la surface du substrat de type *p* est appelée le canal (voir la zone bleutée de la figure 21E-2a). Notez que le canal est séparé de la connexion de la grille par une couche isolante de SiO_2. Lorsqu'on applique une différence de potentiel électrique entre la grille et la source, la conductivité électrique du canal est augmentée d'un facteur qui dépend de la valeur de cette différence de potentiel.

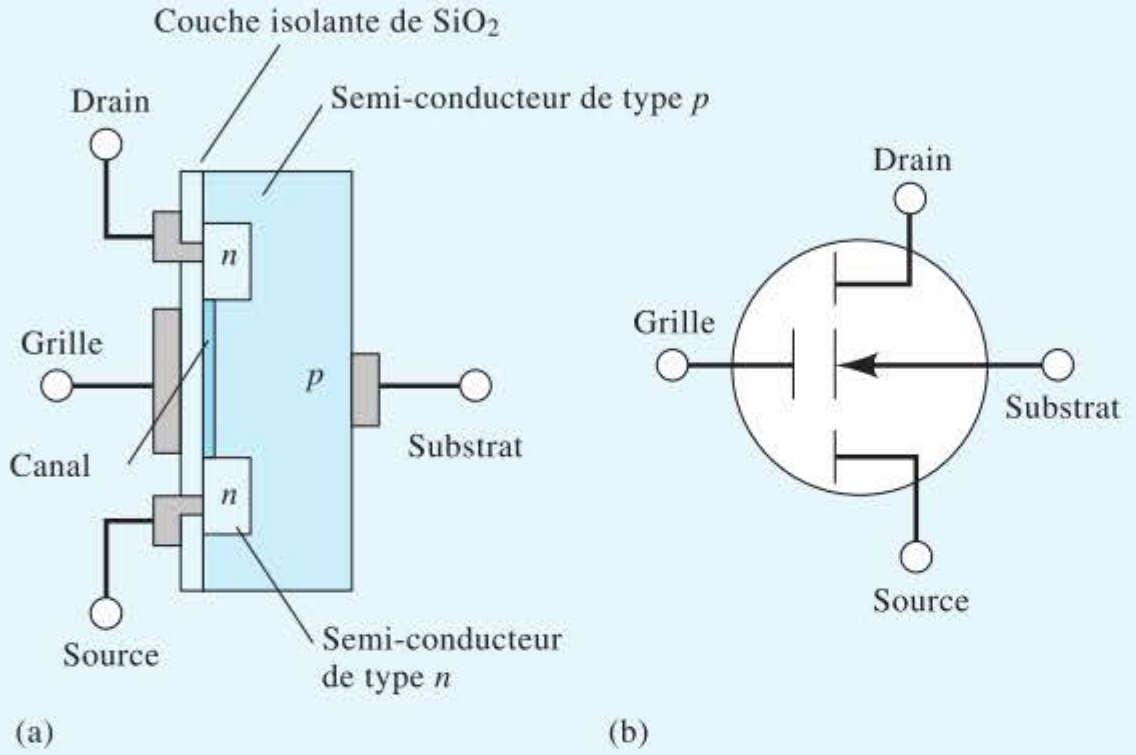


Figure 21E-2 Un transistor à effet de champ de type MOSFET. (a) Coupe. (b) Schéma.

Le **transistor sélectif à effet de champ**, ou **ISFET**, est très semblable à un MOSFET à mode d'amplification à canaux de type *n*, tant du point de vue de sa construction que de son fonctionnement. Un ISFET ne diffère que par le fait que la variation de concentration des ions étudiés est à l'origine de la variation du potentiel de la grille qui contrôle la conductivité du canal. Comme le montre la **figure 21E-3**, au lieu du contact métallique usuel, la grille de l'ISFET est recouverte d'une couche isolante de nitrure de silicium. La solution d'analyte, qui contient des ions hydronium dans cet exemple, est en contact avec cette couche isolante et avec une électrode de référence. La surface de l'isolant de la grille fonctionne tout à fait comme la surface d'une électrode de verre. Les ions H^+ de la solution s'adsorbent sur les sites microscopiques que présente le nitrure de silicium. Toute variation de la concentration (ou de l'activité) en ions H^+ dans la solution conduit à une modification de la concentration des H^+ adsorbés, ce qui entraîne une variation de la différence de potentiel électrochimique entre la grille et la source, et modifie dès lors la conductivité du canal de l'ISFET. La conductivité du canal peut être contrôlée électroniquement de manière à fournir un signal proportionnel au logarithme de l'activité des ions H^+ en solution. Notez qu'à l'exception de l'isolant de la grille, l'ISFET est entièrement encapsulé dans un polymère qui isole toutes les connexions électriques de la solution d'analyte.

La surface indicatrice d'ions de l'ISFET est normalement sensible aux variations de pH, mais on peut rendre le dispositif sensible à d'autres espèces en recouvrant le nitrure de silicium avec un polymère contenant des molécules qui forment des complexes avec des espèces autres que l'ion H^+. De plus, on peut construire plusieurs ISFET sur le même substrat, ce qui permet d'effectuer simultanément plusieurs mesures différentes.

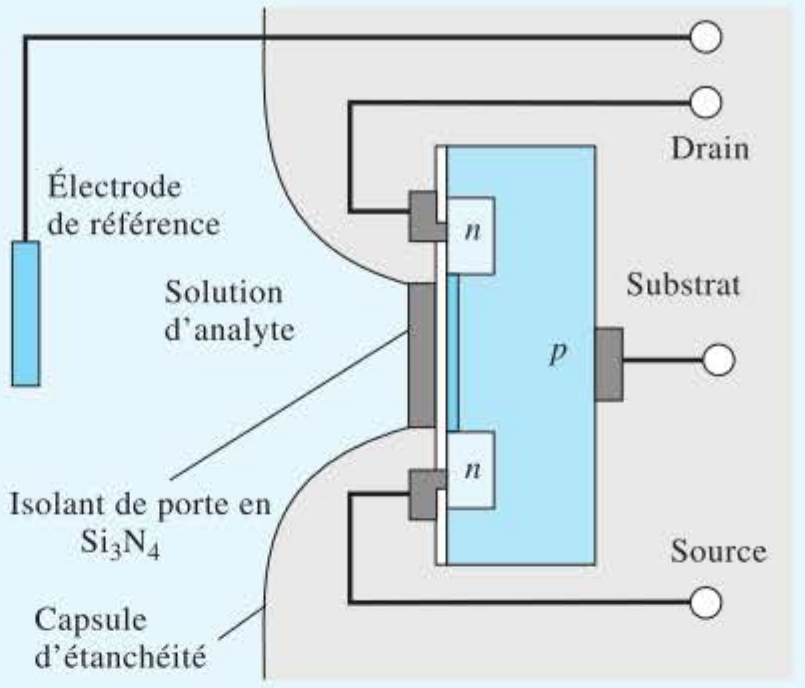


Figure 21E-3 Un transistor sélectif à effet de champ (ISFET) adapté à la mesure du pH.

Tous ces ISFET peuvent détecter la même espèce pour améliorer l'exactitude et la fiabilité, ou bien chacun d'eux peut être recouvert d'un polymère différent, ce qui permet de doser simultanément plusieurs espèces différentes. Leur petite taille (environ 1 à 2 mm^2), leur réponse rapide par rapport aux électrodes de verre, et leur robustesse font penser que, pour de nombreuses applications, les ISFET sont véritablement les détecteurs d'ions du futur.

Contrairement aux électrodes à membrane, les ISFET ne doivent pas être hydratés avant emploi et peuvent être conservés indéfiniment à sec. Malgré ces nombreux avantages, aucune électrode ISFET n'est apparue sur le marché avant le début des années 1990, soit plus de 20 ans après leur invention. La cause de ce délai est due au fait que les fabricants étaient incapables de développer une technique d'encapsulage permettant d'obtenir un dispositif qui ne présente ni dérive, ni instabilité. Plusieurs sociétés produisent actuellement des ISFET pour la mesure du pH, mais on ne les utilise pas aussi couramment que les électrodes de verre.

21D-8 Les senseurs à gaz*

Un **senseur à gaz** est une *cellule* électrochimique distincte dont la tension dépend de la concentration d'un gaz présent dans la solution où elle est plongée.

La **figure 21-15** illustre les caractéristiques principales d'une sonde potentiométrique indicatrice de gaz, qui est constituée d'un tube contenant une électrode de référence, d'une électrode à membrane sélective et d'une solution d'électrolyte. À une extrémité du tube, on a fixé une membrane mince, amovible, uniquement perméable aux gaz, et qui sert de barrière entre la solution interne et la solution d'analyte. Comme on peut le voir sur la figure 21-15, ce dispositif constitue une cellule électrochimique complète qu'il est plus correct d'appeler une sonde ou un senseur plutôt qu'une électrode, terme que l'on rencontre fréquemment dans le langage publicitaire. Les senseurs à gaz sont couramment utilisés pour doser les gaz dissous dans l'eau et dans d'autres solvants.

Composition de la membrane

La **membrane microporeuse** est fabriquée à partir d'un polymère hydrophobe. Comme son nom l'implique, cette membrane est extrêmement poreuse (la taille moyenne des pores est inférieure à 1 μm) et permet le libre passage des gaz ; par contre, le polymère hydrophobe empêche toute entrée d'eau et d'électrolyte dans les pores. L'épaisseur de la membrane est d'environ 0,1 mm.

*N.d.tr. : en anglais : *Gas-Sensing Probe*, se traduit par *senseur* ou *capteur*.

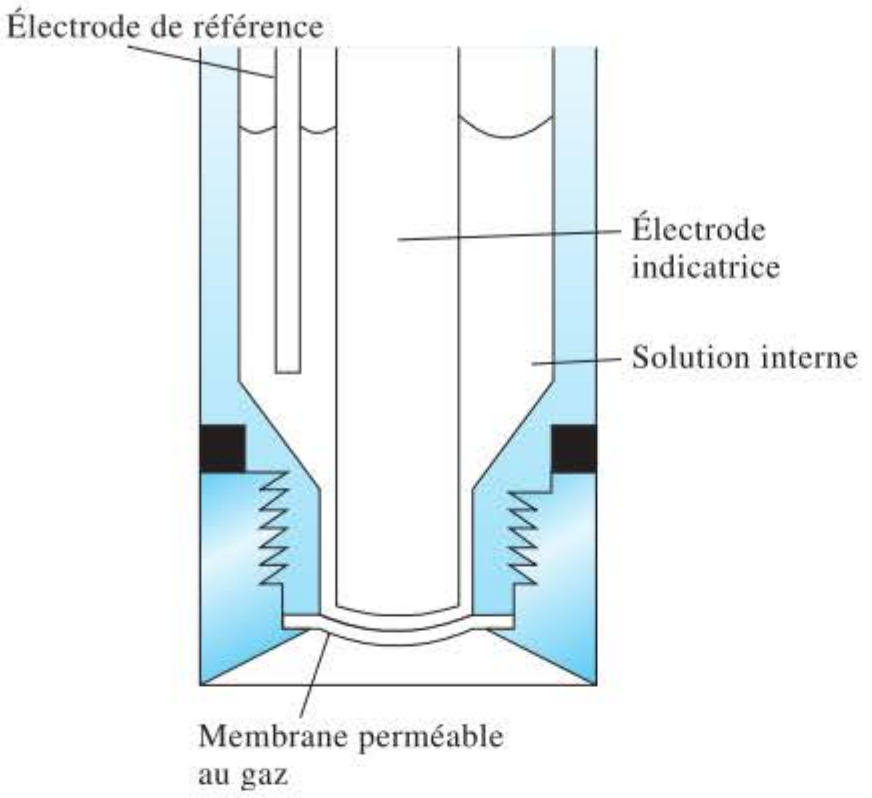


Figure 21-15 Schéma d'un senseur à gaz.

Mécanisme de fonctionnement

Si l'on prend l'exemple du dioxyde de carbone, on peut représenter le passage du gaz vers la solution interne de la figure 21-15 par la série d'équations suivantes :

$$\underset{\text{solution d'analyte}}{CO_2(aq)} \rightleftharpoons \underset{\text{pores de la membrane}}{CO_2(g)}$$

$$\underset{\text{pores de la membrane}}{CO_2(g)} \rightleftharpoons \underset{\text{solution interne}}{CO_2(aq)}$$

$$\underset{\text{solution interne}}{CO_2(aq) + 2H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{solution interne}}{HCO_3^- + H_3O^+}$$

Le dernier équilibre entraîne une variation du pH du film superficiel interne. Cette modification est ensuite détectée par le système interne d'électrode verre-calomel. En additionnant les équations des trois équilibres, on obtient une description du processus global :

$$\underset{\text{solution d'analyte}}{CO_2(aq) + 2H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{solution interne}}{HCO_3^- + H_3O^+}$$

La constante d'équilibre K de la réaction globale s'écrit

$$K = \frac{(a_{H_3O^+})_{int} \times (a_{HCO_3^-})_{int}}{(a_{CO_2})_{ext}}$$

Pour les espèces électriquement neutres comme CO_2, $a_{CO_2} = [CO_2(aq)]$, et

$$K = \frac{(a_{H_3O^+})_{int} \times (a_{HCO_3^-})_{int}}{[CO_2(aq)]_{ext}}$$

où $[CO_2(aq)]_{ext}$ est la concentration molaire du gaz dans la solution d'analyte. Pour que le potentiel de cellule mesuré varie linéairement avec le logarithme de la concentration en dioxyde de carbone de la solution externe, l'activité en hydrogénocarbonate de la solution interne doit être suffisamment élevée pour ne pas être modifiée significativement

par le dioxyde de carbone venu de la solution externe. Si l'on admet que $(a_{HCO_3^-})_{int}$ est constant, on peut reformuler l'équation précédente en

$$\frac{(a_{H_3O^+})_{int}}{[CO_2(aq)]_{ext}} = \frac{K}{(a_{HCO_3^-})_{int}} = K_g$$

Si a_1 est l'activité en ion H^+ de la solution interne, on peut reformuler cette équation en

$$(a_{H_3O^+})_{int} = a_1 = K_g[CO_2(aq)]_{ext} \qquad (21\text{-}15)$$

En remplaçant a_1 par sa valeur dans l'équation 21-11, on obtient

$$E_{ind} = L + 0{,}0592 \log a_1 = L + 0{,}0592 \log K_g[CO_2(aq)]_{ext}$$
$$= L + 0{,}0592 \log K_g + 0{,}0592 \log [CO_2(aq)]_{ext}$$

En combinant les deux termes constants en une nouvelle constante L'

$$E_{ind} = L' + 0{,}0592 \log [CO_2(aq)]_{ext} \qquad (21\text{-}16)$$

Enfin, comme

$$E_{cellule} = E_{ind} - E_{réf}$$

il s'ensuit que

$$E_{cellule} = L' + 0{,}0592 \log [CO_2(aq)]_{ext} - E_{réf} \qquad (21\text{-}17)$$

soit

$$E_{cellule} = L'' + 0{,}0592 \log [CO_2(aq)]_{ext}$$

où

$$L'' = L + 0{,}0592 \log K_g - E_{réf}$$

Dès lors, la différence de potentiel entre l'électrode de verre et l'électrode de référence dans la solution interne est déterminée par la concentration en CO_2 dans la solution externe. Notez qu'aucune électrode n'entre en contact direct avec la solution d'analyte. Par conséquent, ces instruments sont des sondes ou des senseurs plutôt que des électrodes indicatrices de gaz. Toutefois, on continue à les appeler des électrodes dans certains articles et beaucoup de brochures publicitaires.

Bien qu'ils soient vendus comme électrodes indicatrices de gaz, ces appareils sont des cellules électrochimiques complètes et devraient être appelés sondes ou senseurs à gaz.

Les seules espèces susceptibles d'interférer sont les autres gaz dissous qui traversent la membrane et peuvent affecter le pH de la solution interne. La sélectivité des senseurs à gaz ne dépend que de celle de la perméabilité de leur membrane. Des senseurs à CO_2, NO_2, H_2S, SO_2, HF, HCN et NH_3 sont actuellement disponibles sur le marché.

ENCADRÉ 21-3

Analyses dans un centre médical : gaz du sang et électrolytes du sang avec un appareillage portatif

La médecine moderne s'appuie fortement sur des mesures analytiques pour le diagnostic et le traitement en salles d'urgences, en salles d'opération et en unités de soins intensifs. Une estimation rapide des teneurs en gaz du sang, des concentrations en électrolytes du sang et d'autres variables est particulièrement importante pour les médecins dans ces secteurs. Dans les situations critiques de vie ou de mort, on dispose rarement d'assez de temps pour envoyer des échantillons sanguins au laboratoire clinique, effectuer les analyses requises et renvoyer les résultats au lieu des soins. Dans cet encadré, on décrit

un appareil automatique de mesure des gaz et des électrolytes du sang conçu spécifiquement pour analyser des échantillons de sang au chevet du patient.[7] La **figure 21E-4** montre l'analyseur clinique portatif i-STAT®, un appareil de poche capable de mesurer une série d'analytes cliniques importants comme le potassium, le sodium, le pH, le pCO_2, le pO_2 et l'hématocrite (voir note en marge). De plus, l'analyseur informatisé calcule le bicarbonate, le dioxyde de carbone total, l'excès de base, la saturation en O_2 et l'hémoglobine totale dans le sang. Lors d'une étude des performances du système i-STAT dans une unité de soins intensifs néonatale et pédiatrique, on a obtenu les résultats repris dans le tableau suivant.[8] On a jugé les résultats suffisamment fiables et peu onéreux pour remplacer les mesures effectuées dans un laboratoire clinique extérieur traditionnel.

L'hématocrite (Hct) est le rapport du volume de globules rouges au volume total d'un échantillon sanguin, exprimé en pourcentage.

La plupart des concentrations des analytes (pCO_2, Na^+, K^+, Ca^{2+} et pH) sont déterminées par des mesures potentiométriques utilisant une technologie d'électrodes sélectives à membrane. On mesure l'hématocrite en détectant la conductivité électrolytique et le pO_2 à l'aide d'un senseur voltampérométrique de Clark (voir paragraphe 23C-4). Les autres résultats sont calculés à partir de ces données.

La composante centrale du moniteur est la barrette de capteurs électrochimiques i-STAT à usage unique représentée sur la **figure 21E-5**. Les microélectrodes détectrices individuelles sont situées sur des puces le long d'un canal étroit, comme l'illustre la figure. Chaque nouvelle barrette de capteurs est étalonnée automatiquement avant l'étape

Analyte	Domaine	Précision /% écart-type relatif	Résolution
pO_2	5–800 mm Hg	3,5	1 mm Hg
pCO_2	5–130 mm Hg	1,5	0,1 mm Hg
Na^+	100–180 mmol/L	0,4	1 mmol/L
K^+	2,0–9,0 mmol/L	1,2	0,1 mmol/L
Ca^{2+}	0,25–2,50 mmol/L	1,1	0,01 mmol/L
pH	6,5–8,0	0,07	0,001

Figure 21E-4 Photo de l'analyseur clinique portatif i-STAT 1. (Document de Abbott Point of Care, Inc., Princeton, NJ.)

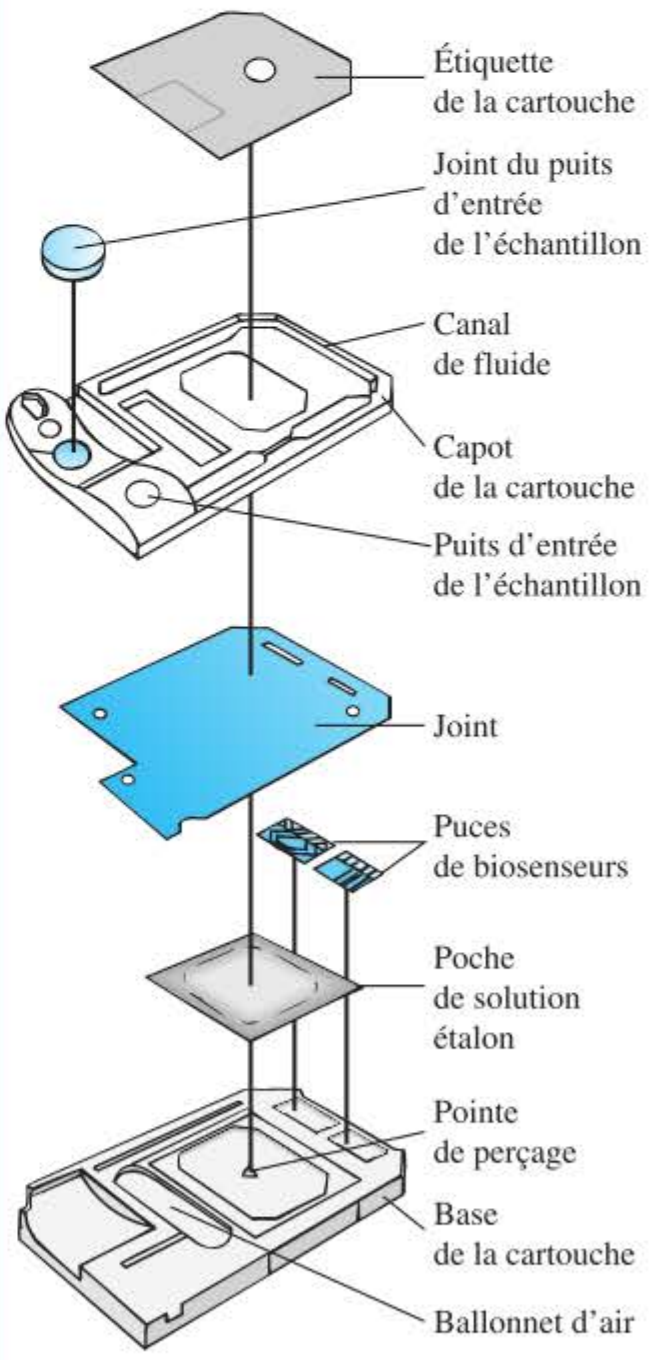


Figure 21E-5 Vue éclatée de la cartouche de capteurs i-STAT. (Abbott Point of Care, Princeton, NJ. Reproduit avec autorisation)

[7] Abbott Point of Care, Inc., Princeton, NJ 08540.
[8] J. N. Murthy, J. M. Hicks et S. J. Soldin, *Clin. Biochem.*, **1997**, *30*, 385.

de mesure. Un échantillon de sang du patient est déposé sur le puits d'entrée de l'échantillon et la cartouche est insérée dans l'analyseur i-STAT. La poche d'étalon, qui contient une solution étalon tamponnée des analytes, est percée par l'analyseur i-STAT et est comprimée pour forcer l'étalon à passer par le canal d'écoulement à travers la surface de la barrette de capteurs. Lorsque l'étape d'étalonnage est terminée, l'analyseur comprime le ballonnet d'air, ce qui envoie l'échantillon de sang à travers le canal d'écoulement, expulsant ainsi la solution étalon et mettant le sang en contact avec les capteurs. Les mesures électrochimiques sont alors effectuées, les résultats sont calculés et les données présentées sur l'affichage à cristaux liquides de l'appareil. Les résultats sont stockés dans la mémoire de l'analyseur et peuvent être transmis au système de gestion des données du laboratoire de l'hôpital pour stockage permanent et consultation ultérieure.

Cet encadré montre comment la technologie moderne des électrodes sélectives couplée au contrôle informatique du processus de mesure et de la communication de résultats peut être utilisée pour fournir des mesures rapides et essentielles de concentrations d'analytes dans le sang total au chevet du patient.

21E LES INSTRUMENTS DE MESURE DES TENSIONS DE CELLULE

La plupart des cellules munies d'une électrode à membrane ont une résistance électrique très élevée (d'au moins 10^8 ohms). Pour mesurer avec exactitude la tension aux bornes d'un circuit ayant une résistance aussi importante, il faut que celle du voltmètre soit considérablement plus élevée. Si la résistance de l'appareil de mesure est trop faible, on contraint la cellule à produire du courant, ce qui a pour effet d'affaiblir sa tension de sortie et conduit ainsi à une erreur de charge négative. Lorsque le voltmètre et la cellule ont la même résistance, l'erreur relative est de –50%. Si le rapport $R_M/R_{cellule}$ vaut 10, l'erreur est d'environ –9%. Pour un rapport de 1000, l'erreur est inférieure à 0,1%.

ENCADRÉ 21-4

L'erreur de charge dans les mesures de potentiel

Lorsqu'on mesure une tension dans un circuit électrique, l'appareil de mesure agit comme une charge et consomme du courant, ce qui perturbe le circuit et amène une **erreur de lecture par défaut**. Cette situation n'est pas particulière aux seules mesures de tension. En fait, celles-ci constituent un simple exemple de la limite imposée à toute mesure physique. De manière générale, tout processus de mesure perturbe inévitablement le système étudié, de sorte que la quantité mesurée diffère de sa vraie valeur. Ce type d'erreur ne peut jamais être complètement éliminé, mais peut souvent être réduit à un niveau insignifiant.

L'importance de l'erreur de charge dans les mesures de tension dépend du rapport entre la résistance interne du voltmètre et celle du circuit étudié. L'erreur relative E_r associée à la tension mesurée V_M sur la **figure 21E-6** est donnée par

$$E_r = \frac{V_M - V_x}{V_x} \times 100\%$$

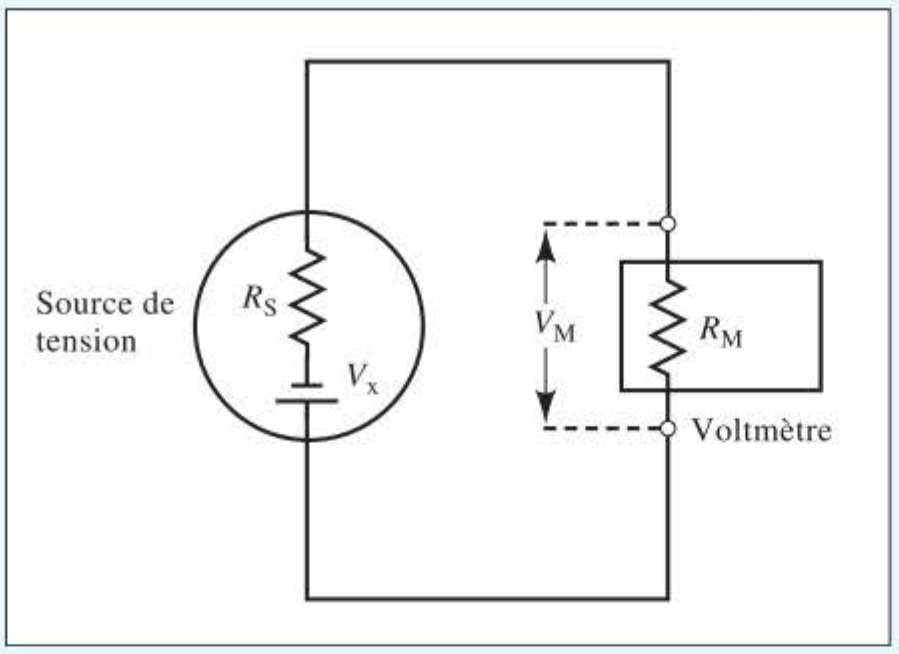


Figure 21E-6 Mesure de la tension V_x d'une source à l'aide d'un voltmètre.

où V_x est la tension réelle que l'on observerait à courant strictement nul. La chute de tension dans la résistance du voltmètre est donnée par

$$V_M = V_x \frac{R_M}{R_M + R_S}$$

En combinant cette équation avec la précédente, on obtient

$$E_r = \frac{R_S}{R_M + R_S} \times 100\%$$

Cette équation montre que l'erreur relative diminue à mesure que la résistance du voltmètre R_M l'emporte sur la résistance de la source R_S. Le **tableau 21E-1** illustre cet effet. De nombreux voltmètres, tant digitaux qu'analogiques, présentent le grand avantage de posséder des résistances internes gigantesques (10^{11} à 10^{12} ohms), ce qui leur permet d'éviter toute erreur de charge pour autant qu'ils soient connectés à des circuits dont la résistance interne ne dépasse pas environ 10^9 ohms.

TABLEAU 21E-1

Influence de la résistance du voltmètre sur l'exactitude des mesures de potentiel

Résistance du voltmètre R_M/Ω	Résistance de la source R_S/Ω	R_M/R_S	Erreur relative $E_r/\%$
10	20	0,50	– 67
50	20	2,5	– 29
500	20	25	– 3,8
$1{,}0 \cdot 10^3$	20	50	– 2,0
$1{,}0 \cdot 10^4$	20	500	– 0,2

On trouve sur le marché de nombreux voltmètres digitaux à lecture directe avec une résistance interne > 10^{11} ohms. Ces appareils sont couramment appelés des **pH-mètres**, mais il serait plus correct de les appeler des **ionomètres** puisqu'on les utilise également pour mesurer les concentrations d'autres ions. La **figure 21-16** montre une photo d'un pH-mètre.

Figure 21-16 Photo d'un pH-mètre de table. (Document de Mettler Toledo, Inc., Columbus, OH.)

ENCADRÉ 21-5

Mesures de tension à l'aide d'un amplificateur opérationnel

Un des progrès les plus importants dans l'instrumentation chimique de ces trois dernières décennies a été l'avènement de circuits amplificateurs intégrés (ampli op) polyvalents, compacts et peu coûteux[9]. Ces dispositifs permettent, sans consommer de courant appréciable, de mesurer la tension aux bornes de cellules à résistance interne élevée, telles que celles qui utilisent une électrode de verre. Le passage d'un courant même très faible (10^{-7} à 10^{-10} A) à travers une électrode de verre induit une erreur importante sur la tension mesurée, due à l'erreur de charge (voir encadré 21-4) et à la polarisation d'électrode (voir chapitre 22). Le rôle essentiel de l'amplificateur opérationnel est d'isoler la source de tension de son circuit de mesure. La figure 21E-7a présente la configuration en **suiveur de tension** qui permet ce type de mesure. Ce circuit possède deux propriétés principales : sa tension de sortie E_{sortie} est égale à la tension d'entrée $E_{\text{entrée}}$, et le courant d'entrée $I_{\text{entrée}}$ est pratiquement nul (10^{-7} à 10^{-10} A).

Un tel circuit s'applique parfaitement à la mesure des tensions de cellule. Comme le montre la figure 21E-7b, la cellule est connectée à l'entrée d'un amplificateur opérationnel dont la sortie est raccordée à un voltmètre digital qui affiche la tension mesurée. Les amplificateurs opérationnels modernes sont des mesureurs de tension pratiquement idéaux et sont incorporés à la plupart des ionomètres et des pH-mètres pour gérer des électrodes indicatrices à très grande résistance avec un minimum d'erreur.

L'affichage des ionomètres modernes est digital, et certains de ces appareils ont une précision de l'ordre de 0,001 à 0,005 unité de pH. Il est toutefois rarement possible de mesurer le pH avec un tel degré d'*exactitude* : des inexactitudes de ± 0,02 à ± 0,03 unités de pH sont courantes.

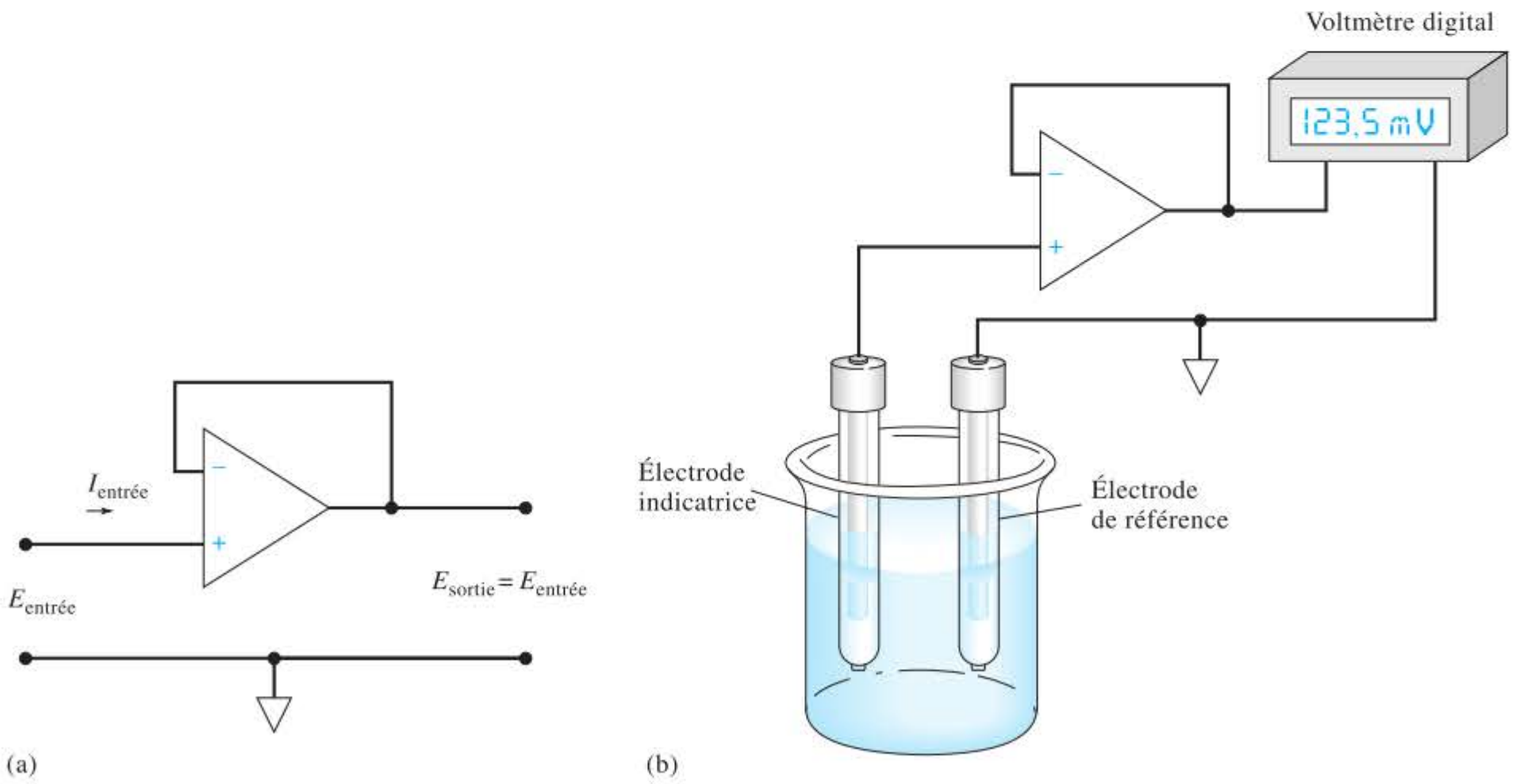


Figure 21E-7 (a) Un amplificateur opérationnel suiveur de tension. (b) Son insertion dans un dispositif de mesure potentiométrique utilisant une électrode à membrane.

[9] Pour une description détaillée des circuits amplificateurs opérationnels, voir H. V. Malmstadt, C. G. Enke et S. R. Crouch, *Microcomputers and Electronic Instrumentation : Making the Right Connections*, Ch. 5. Washington, DC : American Chemical Society, 1994.

21F LA POTENTIOMÉTRIE DIRECTE

Les mesures potentiométriques directes constituent une méthode rapide et commode qui permet de déterminer l'activité de nombreux cations et anions. Cette technique ne nécessite que la comparaison de la tension d'une cellule comprenant l'électrode indicatrice plongeant dans la solution inconnue, avec celle de l'électrode au contact d'une (ou des) solution(s) étalon(s) d'analyte de concentration connue. Si la réponse de l'électrode est spécifique, aucune étape de séparation préliminaire n'est requise. Les mesures potentiométriques directes peuvent également être aisément adaptées aux situations qui nécessitent l'enregistrement continu et automatique de données analytiques.

21F-1 Équations de base

La convention de signe utilisée en potentiométrie est cohérente avec la convention décrite dans le chapitre 18 pour les potentiels standard d'électrode. Cette convention implique, en pratique, que l'électrode indicatrice soit *toujours* connectée à la *borne positive* du voltmètre et l'électrode de référence à sa *borne négative*. Dans le cas des mesures potentiométriques directes, la tension développée par la cellule s'exprime en termes des potentiels produits par l'électrode indicatrice, l'électrode de référence et la jonction, comme on l'a vu dans le paragraphe 21A :

$$E_{\text{cellule}} = E_{\text{ind}} - E_{\text{réf}} + E_{\text{j}} \tag{21-18}$$

Dans le paragraphe 21D, on décrit la réponse de divers types d'électrodes indicatrices à l'activité de l'analyte. Pour le cation X^{n+} à 25°C, la réponse de l'électrode est de type *Nernstien*

$$E_{\text{ind}} = L - \frac{0,0592}{n}\text{pX} = L + \frac{0,0592}{n}\log a_{\text{X}} \tag{21-19}$$

où L est une constante et a_{X} l'activité du cation. Pour les électrodes indicatrices métalliques, L est habituellement le potentiel rédox standard. Pour les électrodes à membrane, L est la somme de plusieurs constantes, dont le potentiel d'asymétrie qui dépend du temps et dont la valeur est incertaine.

En combinant les équations 21-18 et 21-19, on obtient

$$\text{pX} = -\log a_{\text{X}} = -\frac{E_{\text{cellule}} - (E_{\text{j}} - E_{\text{réf}} + L)}{0,0592 / n} \tag{21-20}$$

Les termes constants entre parenthèses peuvent être combinés en une nouvelle constante K.

$$\text{pX} = -\log a_{\text{X}} = -\frac{(E_{\text{cellule}} - K)}{0,0592 / n} = -\frac{n(E_{\text{cellule}} - K)}{0,0592} \tag{21-21}$$

Pour un anion A^{n-}, le signe de l'équation 21-21 est inversé :

$$\text{pA} = \frac{(E_{\text{cellule}} - K)}{0,0592 / n} = \frac{n(E_{\text{cellule}} - K)}{0,0592} \tag{21-22}$$

Toutes les méthodes potentiométriques directes sont basées sur les équations 21-21 ou 21-22. La différence de signe entre les deux équations a une conséquence subtile

mais importante sur la manière de connecter les électrodes à membrane sélective aux pH-mètres et aux ionomètres. Lorsqu'on résout les deux équations par rapport à E_{cellule}, on obtient pour les cations

$$E_{\text{cellule}} = K - \frac{0,0592}{n}\text{pX} \qquad (21\text{-}23)$$

et pour les anions

$$E_{\text{cellule}} = K + \frac{0,0592}{n}\text{pA} \qquad (21\text{-}24)$$

où n est la valeur absolue de la charge de l'ion. L'équation 21-23 montre que pour une électrode indicatrice de cation, l'augmentation de pX conduit à une *diminution* de E_{cellule}. Si le voltmètre à haute impédance était connecté à la cellule de la manière habituelle, avec l'électrode indicatrice reliée à la borne positive, la valeur lue diminuerait lorsque pX augmente. On pourrait dire également que lorsque la concentration (ou l'activité) du cation augmente, pX = – log[X] diminue et E_{cellule} augmente. Notez que le sens de ces modifications est exactement l'inverse de ce qui se passe lorsque les valeurs de pH changent avec l'augmentation de la concentration en ions H^+. Pour éliminer ce petit problème, les fabricants d'instruments inversent généralement les fils de liaison, de sorte que l'électrode indicatrice de cation est connectée à la borne *négative* du voltmètre. Il s'ensuit que les valeurs lues croissent avec le pX et décroissent donc avec la concentration en cation.

Par contre, les électrodes indicatrices d'anion ne peuvent être connectées qu'à la borne *positive* du voltmètre de sorte qu'une augmentation de pA entraîne également la lecture d'une valeur plus élevée. Ce jeu d'inversion de signe est souvent déroutant, aussi est-il conseillé d'envisager soigneusement les conséquences des équations 21-23 et 21-24 pour relier la sortie de l'appareil aux variations de concentration du cation ou de l'anion analyte et des variations correspondantes de pX ou de pA.

21F-2 Méthode d'étalonnage de l'électrode

La méthode d'étalonnage de l'électrode est aussi appelée la méthode des étalons externes et est décrite en détail dans le paragraphe 8D-2.

Comme on l'a vu dans le paragraphe 21D, la constante K des équations 21-21 et 21-22 regroupe plusieurs constantes dont au moins une, le potentiel de jonction, ne peut être ni mesurée directement, ni calculée à partir de la théorie sans faire d'hypothèse. Avant de pouvoir utiliser ces équations pour déterminer pX ou pA, il faut donc évaluer K expérimentalement à l'aide d'une solution étalon de l'analyte.

La constante K des équations 21-21 et 21-22 se détermine en mesurant la tension de cellule E_{cellule} pour quelques solutions étalons de pX ou de pA connus. On admet ensuite que K reste constant lorsque l'étalon est remplacé par la solution d'analyte. Cet étalonnage s'effectue de préférence juste avant de déterminer le pX ou le pA inconnu. Avec des électrodes à membrane, il peut être nécessaire de procéder à un réétalonnage si les mesures s'étendent sur plusieurs heures, en raison de la lente dérive du potentiel d'asymétrie.

La méthode d'étalonnage de l'électrode est simple, rapide et peut être appliquée au contrôle continu de pX ou de pA. Toutefois, l'exactitude reste limitée par l'incertitude sur le potentiel de jonction.

Erreur inhérente à la procédure d'étalonnage de l'électrode

Un inconvénient important de la méthode d'étalonnage est l'erreur liée à l'hypothèse que le terme K des équations 21-21 et 21-22 reste constant après l'étalonnage. Cette hypothèse n'est que rarement, sinon jamais, totalement vérifiée parce que la composition

en électrolyte de la solution inconnue diffère nécessairement de celle de la solution utilisée pour l'étalonnage. Le terme de potentiel de jonction contenu dans K varie donc légèrement, même lorsqu'on utilise une jonction électrolytique. Cet écart ne dépasse usuellement pas quelques mV. Toutefois, en raison de la nature logarithmique de la relation potentiel-activité, une telle incertitude a un effet amplifié sur l'exactitude de l'analyse.

L'importance de l'erreur commise sur la valeur de la concentration en analyte peut être estimée en différenciant l'équation 21-21 à tension de cellule constante :

$$-\log_{10} e\frac{da_x}{a_x} = -0,434\frac{da_x}{a_x} = -\frac{dK}{0,0592/n}$$

$$\frac{da_x}{a_x} = \frac{ndK}{0,0257} = 38,9\ ndK$$

En remplaçant da_x et dK par leurs incréments finis correspondants et en multipliant les deux membres de l'équation par 100%, on obtient

$$\text{erreur relative en \%} = \frac{\Delta a_x}{a_x} \times 100\% = 38,9\ n\ \Delta K \times 100\% \approx 4000\ n\ \Delta K\%$$

La valeur de $\Delta a_x/a_x$, l'erreur relative sur a_x, est liée à ΔK, l'incertitude absolue sur K. Si ΔK vaut ±0,001 V, on peut s'attendre à une erreur relative d'environ $\pm 4n\%$ sur l'activité. *Il est important de réaliser que cette erreur est inhérente à toutes les mesures impliquant des cellules qui contiennent une jonction électrolytique et qu'elle ne peut être éliminée, même par les mesures les plus soignées de tension de cellule ou par l'utilisation des instruments de mesure les plus sensibles et les plus précis.*

Relation activité-concentration

La réponse d'une électrode est liée à l'activité de l'analyte plutôt qu'à sa concentration. Toutefois, on est généralement intéressé par la concentration, et la détermination de cette grandeur à partir d'une mesure potentiométrique nécessite les valeurs des coefficients d'activité. Ces données ne sont pas d'accès aisé parce que la force ionique de la solution est soit inconnue, soit tellement élevée que l'équation de Debye-Hückel n'est plus applicable.

La différence entre l'activité et la concentration est illustrée par la **figure 21-17** où la réponse d'une électrode à membrane indicatrice de l'ion calcium est portée en

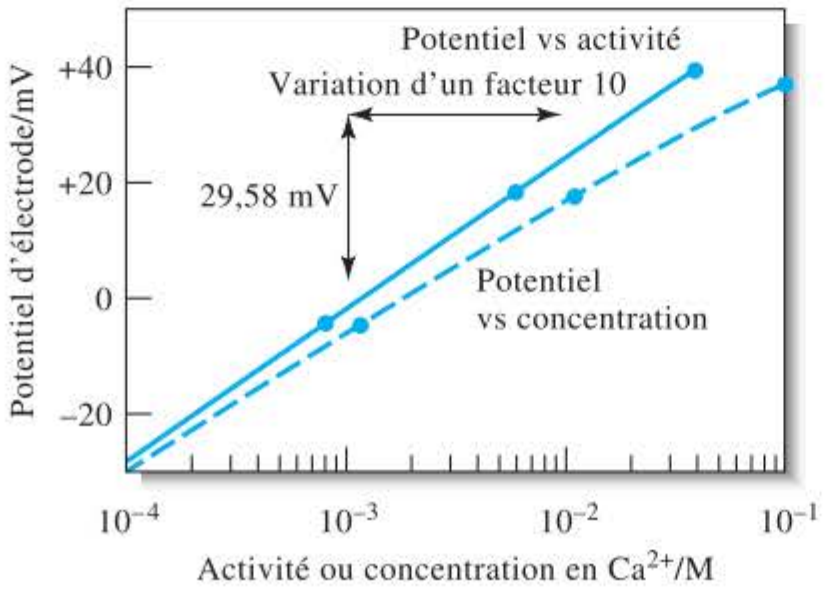


Figure 21-17 Réponse d'une électrode à membrane liquide aux variations de concentration et d'activité de l'ion calcium. (Document de Thermo Electron Corp., Beverly, MA.)

fonction d'une fonction logarithmique de la concentration en chlorure de calcium. La non linéarité est due à l'augmentation de la force ionique avec la concentration en électrolyte, ce qui entraîne la diminution de l'activité de l'ion calcium. On obtient la courbe supérieure en transformant ces concentrations en activités : la droite a une pente théorique de 0,0296 (0,0592/2).

Les coefficients d'activité des ions monovalents sont moins affectés par les variations de force ionique que ceux des ions portant plusieurs charges. Dès lors, la déviation montrée sur la figure 21-17 est moins prononcée pour les électrodes indicatrices de H^+, de Na^+ et d'autres ions monovalents.

Beaucoup de réactions chimiques importantes en physiologie dépendent de l'activité des ions métalliques plutôt que de leur concentration.

Dans les mesures potentiométriques de pH, le pH du tampon étalon utilisé pour l'étalonnage est usuellement lié à l'activité des ions H^+. Les résultats obtenus s'appuient donc sur une échelle d'activités. Si l'échantillon inconnu possède une force ionique élevée, sa *concentration* en ions H^+ diffèrera de manière appréciable de l'activité mesurée.

Une manière évidente de convertir les mesures potentiométriques d'activité en concentration consiste à utiliser une courbe d'étalonnage empirique, telle que la courbe inférieure de la figure 21-17. Pour que cette méthode soit valable, il faut que la composition ionique des étalons soit très proche de celle de la solution d'analyte. Il est souvent difficile d'ajuster les forces ioniques des étalons et celles des échantillons, surtout si ceux-ci présentent une composition chimique complexe.

Pour les mesures à l'aide d'électrodes sélectives, on utilise un **tampon d'ajustement à la force ionique totale** pour contrôler la force ionique et le pH des échantillons et des étalons.

Lorsque les concentrations en électrolyte ne sont pas trop élevées, il est souvent utile d'ajouter le même excès connu d'électrolyte inerte aux échantillons et aux étalons. Dans ces conditions, l'effet différentiel lié à l'électrolyte de l'échantillon devient négligeable et la courbe d'étalonnage empirique fournit des résultats en termes de concentration. Par exemple, cette technique a été utilisée dans le dosage potentiométrique du fluorure dans l'eau potable. Les échantillons et les étalons sont dilués avec une solution qui contient du chlorure de sodium, un tampon acétate et un tampon citrate ; cette solution est suffisamment concentrée pour que les échantillons et les étalons aient des forces ioniques quasi identiques. Cette méthode permet de mesurer rapidement des concentrations en fluorure de l'ordre du ppm, avec une erreur relative de l'ordre de 5%.

21F-3 Méthode des additions connues

La méthode des additions connues (voir paragraphe 8D-3) implique la mesure du potentiel de l'électrode avant et après l'addition d'un volume connu d'étalon à un volume déterminé de la solution d'analyte. On peut aussi effectuer des additions multiples. Souvent, on ajoute un excès d'électrolyte à la solution d'analyte avant la mesure afin d'éviter toute variation importante de la force ionique qui pourrait résulter de l'addition de l'étalon. Il faut aussi admettre que le potentiel de jonction reste identique lors des mesures.

EXEMPLE 21-1

Une cellule constituée d'une électrode au calomel saturé et d'une électrode indicatrice de l'ion plomb développe une tension de –0,4706 V lorsqu'elle est plongée dans 50,00 mL d'un échantillon. L'addition de 5,00 mL d'une solution étalon de Pb^{2+} 0,02000 M amène cette tension à –0,4490 V. Calculez la concentration molaire en Pb^{2+} dans l'échantillon.

Solution

On admet que l'activité de Pb^{2+} est pratiquement égale à $[Pb^{2+}]$ et on applique l'équation 21-21. Dès lors,

$$pPb = -\log[Pb^{2+}] = -\frac{E'_{cellule} - K}{0,0592/2}$$

où $E'_{cellule}$ est la tension mesurée initialement (– 0,4706 V).

Après l'addition de la solution étalon, la tension devient égale à $E''_{cellule}$ (– 0,4490 V) et

$$-\log\frac{50,00 \times [Pb^{2+}] + 5,00 \times 0,0200}{50,00 + 5,00} = -\frac{E''_{cellule} - K}{0,0592/2}$$

$$-\log(0,9091[Pb^{2+}] + 1,818 \cdot 10^{-3}) = -\frac{E''_{cellule} - K}{0,0592/2}$$

En soustrayant cette dernière équation de celle qui précède, on obtient

$$-\log\frac{[Pb^{2+}]}{0,9091[Pb^{2+}] + 1,818 \cdot 10^{-3}} = \frac{2(E''_{cellule} - E'_{cellule})}{0,0592/2}$$

$$= \frac{2[-0,4490 - (-0,4706)]}{0,0592}$$

$$= 0,7297$$

$$\frac{[Pb^{2+}]}{0,9091[Pb^{2+}] + 1,818 \cdot 10^{-3}} = 10^{-0,7297} = 0,1863$$

$$[Pb^{2+}] = 3,45 \cdot 10^{-4}\ M$$

21F-4 Mesure potentiométrique du pH à l'aide d'une électrode de verre[10]

L'électrode de verre est de loin la plus importante électrode indicatrice d'ions H^+. Elle est facile à utiliser et peu sujette aux interférences qui affectent les autres électrodes de mesure du pH.

Le système d'électrode verre-calomel est un outil très polyvalent applicable à la mesure du pH dans des milieux très variés. On peut l'utiliser sans qu'il y ait d'interférence dans des solutions contenant des oxydants énergiques, des réducteurs puissants, des protéines et des gaz ; on peut déterminer le pH de fluides visqueux ou même semi solides. On dispose d'électrodes pour des utilisations spécialisées. Citons de petites électrodes pour mesurer le pH dans une seule goutte (ou moins) de solution, dans une cavité dentaire ou dans la sueur sur la peau, des microélectrodes qui permettent de mesurer le pH dans une cellule vivante, des électrodes robustes que l'on place dans un liquide en écoulement pour contrôler son pH en continu, et de petites électrodes qui peuvent être avalées pour mesurer l'acidité gastrique, l'électrode au calomel étant gardée dans la bouche.

Erreurs qui affectent les mesures de pH

L'omniprésence du pH-mètre et l'utilisation universelle de l'électrode de verre ont tendance à convaincre l'utilisateur que toute mesure obtenue avec un tel appareillage

[10] Pour une discussion détaillée des mesures potentiométriques de pH, voir R. G. Bates, *Determination of pH*, 2e éd. New York : Wiley, 1973.

ne peut qu'être exacte. Faites attention au fait qu'il y a des limites à l'utilisation de l'électrode, certaines ayant déjà été discutées dans les paragraphes précédents :

1. *L'erreur alcaline*. L'électrode de verre ordinaire devient sensible aux ions alcalins et donne des lectures trop faibles pour des valeurs de pH supérieures à 9.
2. *L'erreur acide*. Les valeurs fournies par l'électrode de verre ont tendance à être un peu trop élevées lorsque le pH est inférieur à environ 0,5.
3. *La déshydratation*. La déshydratation peut entraîner un comportement erratique.
4. *Les erreurs dans les solutions à faible force ionique.* On a observé des erreurs significatives (jusqu'à 1 ou 2 unités de pH) sur des mesures du pH d'échantillons à faible force ionique, tels que de l'eau de lac ou de rivière, avec un système d'électrodes verre/calomel.[11] On a montré que ces erreurs sont principalement liées à la non-reproductibilité des potentiels de jonction, qui résulte probablement de l'obturation partielle du verre fritté ou des fibres poreuses utilisés pour empêcher que le liquide du pont ne s'écoule dans la solution. Pour remédier à ce problème, on a conçu divers systèmes de jonction à diffusion libre qui sont disponibles sur le marché.
5. *La variation du potentiel de jonction.* Une cause inévitable d'inexactitude résulte de la variation du potentiel de jonction liée aux différences de composition entre l'étalon et la solution inconnue.
6. *L'erreur sur le pH du tampon étalon.* Toutes les inexactitudes dans la préparation du tampon utilisé pour l'étalonnage et toutes les variations de sa composition pendant sa conservation entraînent une erreur dans les mesures de pH. L'action bactérienne sur les constituants d'un tampon organique est la cause courante d'une telle erreur.

Il faut prendre des précautions particulières pour mesurer le pH de solutions quasi neutres non tamponnées, telles que des échantillons d'eau de lacs et de rivières.

Définition opérationnelle du pH

La mesure du pH est probablement la technique instrumentale la plus couramment utilisée.

Le choix du pH comme mesure de l'acidité ou de l'alcalinité des milieux aqueux, le nombre élevé d'électrodes de verre commerciales et la prolifération relativement récente de pH-mètres compacts peu coûteux font que la mesure potentiométrique du pH est probablement la plus utilisée de toutes les techniques analytiques. Il est donc extrêmement important que le pH soit défini de manière aisément reproductible dans les laboratoires du monde entier. Pour rencontrer cette exigence, il faut définir le pH en termes opérationnels, c'est-à-dire par la manière détaillée d'effectuer la mesure en suivant un protocole d'analyse très strict. C'est seulement dans de telles conditions que le pH mesuré par X sera le même que celui mesuré par Y.

Par définition, le pH est la grandeur mesurée avec une électrode de verre et un pH-mètre. Cette valeur est approximativement égale à la définition théorique du pH, soit $-\log a_{H^+}$.

La définition opérationnelle du pH approuvée par le *National Institute of Standards and Technology (NIST)*, par des organisations analogues dans d'autres pays et par l'UICPA, est basée sur l'étalonnage direct du pH-mètre à l'aide de tampons étalons rigoureusement préparés, suivi de la détermination potentiométrique du pH des solutions inconnues.

Considérez, par exemple, le système d'électrodes verre-calomel de la figure 21-7. Lorsque ces électrodes sont plongées dans un tampon étalon, on peut leur appliquer l'équation 21-21 et on peut écrire

$$\mathrm{pH_E} = -\frac{E_\mathrm{E} - K}{0{,}0592}$$

[11] Voir W. Davison et C. Woof, *Anal. Chem.*, **1985**, *57*, 2567, **DOI:** 10.1021/ac00290a031 ; T. R. Harbinson et W. Davison, *Anal. Chem.*, **1987**, *59*, 2450, **DOI:** 10.1021/ac00147a002.

où E_E est la tension de la cellule lorsque les électrodes sont plongées dans le tampon étalon. Pour la solution de pH inconnu, on mesure la tension E_I et on a

$$pH_I = -\frac{E_I - K}{0,0592}$$

En soustrayant la première équation de la deuxième, on trouve

$$pH_I = pH_E - \frac{E_I - E_E}{0,0592} \qquad (21\text{-}25)$$

L'équation 21-25 a été adoptée mondialement en tant que *définition opérationnelle du pH*.

Des chercheurs du NIST et d'ailleurs ont utilisé des cellules sans jonction liquide pour étudier des tampons étalons primaires de manière approfondie. Certaines propriétés de ces tampons sont discutées plus en détail ailleurs.[12] Notez que, pour l'exactitude et la précision de la préparation, les tampons du NIST sont décrits par leur *molalité* (mol soluté/kg solvant). Pour un usage courant, on peut préparer des tampons à partir de réactifs relativement peu coûteux ; pour des travaux plus minutieux, le NIST peut fournir des tampons garantis.

La définition opérationnelle de la mesure d'une grandeur indique la manière dont il faut procéder expérimentalement.

L'intérêt de la définition opérationnelle du pH réside dans le fait qu'elle fournit une échelle cohérente pour la détermination de l'acidité ou de l'alcalinité. Toutefois, on ne doit pas s'attendre à ce que les valeurs de pH mesurées décrivent un état de composition de la solution qui soit entièrement en accord avec la théorie des solutions. Cette marge d'incertitude résulte de l'impossibilité de mesurer les activités d'ions isolés. Par conséquent, la définition opérationnelle du pH ne fournit pas le pH exact tel que le donne l'équation

$$pH = -\log \gamma_{H^+} [H^+]$$

21G LES TITRAGES POTENTIOMÉTRIQUES

Un **titrage potentiométrique** implique la mesure du potentiel d'une électrode indicatrice en fonction du volume de titrant ajouté. L'information fournie par un titrage potentiométrique n'est pas la même que celle que l'on tire d'une mesure potentiométrique directe. Par exemple, la mesure pH-métrique de deux solutions 0,100 M en acide chlorhydrique et en acide acétique conduit à des concentrations très différentes en ion H^+ parce que le second acide n'est que partiellement dissocié. Par contre, le titrage potentiométrique de volumes égaux de ces deux acides nécessite la même quantité de base étalon, parce que chacun des deux solutés possède le même nombre d'ions H^+ titrables.

Les titrages potentiométriques fournissent des données plus fiables que les données résultant de titrages à l'aide d'indicateurs chimiques ; ils sont particulièrement utiles si la solution est colorée ou trouble, et pour détecter des espèces imprévues. Les titrages potentiométriques ont été automatisés de diverses manières, et de nombreux titrateurs commerciaux sont disponibles sur le marché. Toutefois, les titrages potentiométriques manuels présentent l'inconvénient de prendre plus de temps ceux qui utilisent un indicateur.

[12] R. G. Bates, *Determination of pH,* 2e éd., Chapitre 4. New York : Wiley, 1973.

Le marché offre des *titrateurs* automatiques pour effectuer des dosages volumétriques par potentiométrie. L'opérateur introduit simplement l'échantillon dans le récipient de titrage et pousse sur un bouton pour faire démarrer le titrage. L'appareil ajoute le titrant, enregistre les données du potentiel en fonction du volume et analyse les données pour déterminer la concentration de la solution inconnue. On montre une photo d'un tel dispositif sur la première page du chapitre 14.

Les titrages potentiométriques présentent des avantages par rapport à la potentiométrie directe. Comme la mesure est basée sur le volume titrant qui provoque une *variation* rapide du potentiel près du point d'équivalence, les titrages potentiométriques sont indépendants de la mesure de la valeur absolue de $E_{cellule}$, ce qui rend le titrage relativement indépendant des incertitudes sur le potentiel de jonction puisque le potentiel de jonction reste pratiquement constant au cours du titrage. Les résultats du titrage dépendent surtout de l'exactitude avec laquelle on connaît la concentration du titrant. L'appareillage potentiométrique signale seulement le point de fin de titrage et se comporte donc comme un indicateur chimique. Les problèmes de colmatage des électrodes ou de réponse non Nernstienne ne sont pas très importants lorsqu'on utilise les électrodes pour effectuer un titrage. De même, le potentiel de l'électrode de référence ne doit pas être connu exactement dans un titrage potentiométrique. Un autre avantage du titrage est que le résultat est une concentration en analyte bien que l'électrode mesure une activité, c'est pourquoi la force ionique n'est pas importante lors du titrage.

La **figure 21-18** illustre l'appareillage permettant d'effectuer un titrage potentiométrique manuel. Son utilisation implique la mesure et l'enregistrement de la tension de cellule (en millivolts ou en unités de pH, selon le cas) après chaque addition de réactif. Les volumes ajoutés, relativement grands au début, sont diminués progressivement à mesure que l'on se rapproche du point de fin de titrage, qui est indiqué par de plus grandes variations de la réponse par unité de volume ajouté.

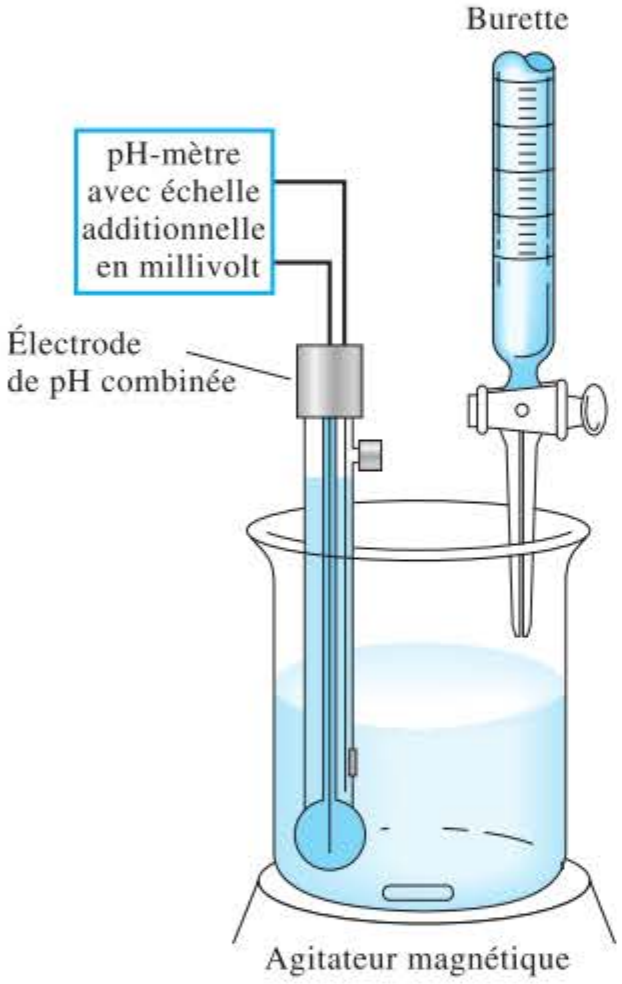


Figure 21-18 Appareil de titrage potentiométrique.

21G-1 Détection du point de fin de titrage

On peut utiliser plusieurs méthodes pour déterminer un point de fin de titrage potentiométrique. La plus directe consiste à tracer un graphique du potentiel en fonction du volume de réactif. Sur la **figure 21-19a**, on porte les valeurs du **tableau 21-4**, on estime visuellement le point d'inflexion de la courbe et on le prend comme point de fin de titrage.

TABLEAU 21-4

Titrage potentiométrique de 2,433 mmol de chlorure par du nitrate d'argent 0,1000 M

Volume $AgNO_3$/mL	E vs ECS/V	$\Delta E/\Delta V$ en V/mL	$\Delta^2 E/\Delta V^2$ en V^2/mL^2
5,00	0,062		
15,00	0,085	0,002	
20,00	0,107	0,004	
22,00	0,123	0,008	
23,00	0,138	0,015	
23,50	0,146	0,024	
23,80	0,161	0,050	
24,00	0,174	0,065	
24,10	0,183	0,09	
24,20	0,194	0,11	2,8
24,30	0,233	0,39	4,4
24,40	0,316	0,83	– 5,9
24,50	0,340	0,24	– 1,3
24,60	0,351	0,11	– 0,4
24,70	0,358	0,07	
25,00	0,373	0,050	
25,50	0,385	0,024	
26,00	0,396	0,022	
28,00	0,426	0,015	

Une deuxième manière de détecter le point de fin de titrage consiste à calculer la variation de potentiel $\Delta E/\Delta V$ par unité de volume titrant, c'est-à-dire la dérivée première de la courbe de titrage. Un graphique de cette quantité (colonne 3 du tableau 21-4) en fonction du volume ajouté donne une courbe dont le maximum correspond au point d'inflexion, comme le montre la **figure 21-19b**. On peut aussi calculer ce rapport pendant le titrage et l'enregistrer au lieu du potentiel. D'après le graphique, on voit que le maximum se situe à un volume titrant d'environ 24,30 mL. Si la courbe de titrage est symétrique, le point de pente maximale coïncide avec le point d'équivalence. Pour les courbes de titrage asymétriques que l'on observe lorsque les demi-réactions du titrant et de l'analyte comptent des nombres d'électrons différents, il se produit une petite erreur de titrage si l'on utilise le point de pente maximale.

La colonne 4 du tableau 21-4 et la **figure 21-19c** indiquent que la dérivée seconde des données change de signe au point d'inflexion. Cette variation est utilisée comme signal analytique dans certains titrateurs automatiques. Le point où la dérivée seconde passe par zéro est le point d'inflexion que l'on prend comme point de fin de titrage, et on peut localiser ce point avec beaucoup de précision.

Toutes les méthodes de détection du point de fin de titrage qui viennent d'être décrites sont basées sur l'hypothèse que la courbe de titrage est symétrique par rapport au point d'équivalence et que l'inflexion de la courbe correspond à ce point. Cette hypothèse est valable si le titrant et l'analyte réagissent dans un rapport 1:1 et si la réaction d'électrode est réversible. Dans beaucoup de réactions rédox, comme la réaction du fer(II) avec le permanganate, les substances ne réagissent pas mole à mole. Cependant, la pente au point d'inflexion est habituellement tellement raide que le fait de ne pas tenir compte de l'asymétrie n'entraîne qu'une erreur de titrage assez limitée.

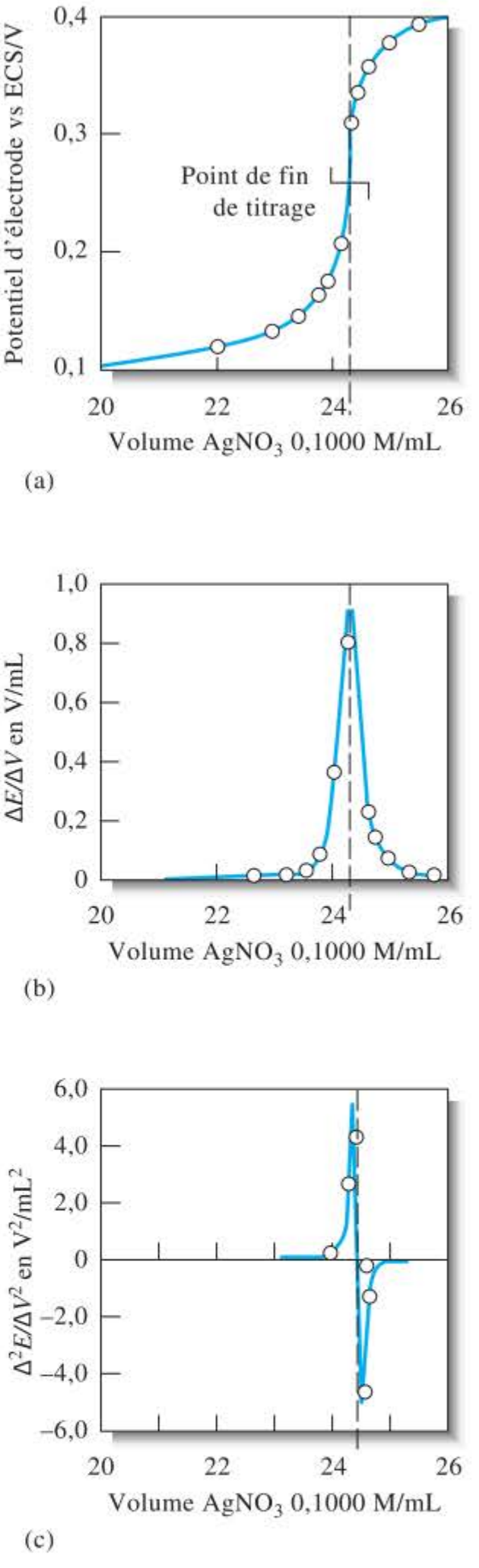


Figure 21-19 Titrage de 2,433 mmol d'ions chlorure par du nitrate d'argent 0,1000 M. (a) Courbe de titrage. (b) Courbe de la dérivée première. (c) Courbe de la dérivée seconde.

21G-2 Les titrages acido-basiques

Les courbes expérimentales de titrage acido-basique sont semblables aux courbes théoriques décrites dans les chapitres 14 et 15. Toutefois, les courbes expérimentales présentent souvent des valeurs de pH un peu décalées par rapport aux courbes théoriques parce qu'elles ont été calculées sur base de concentrations et non d'activités. Ce décalage n'a que peu d'effet sur la localisation du point de fin titrage, et les titrages potentiométriques acido-basiques sont très utiles pour doser des acides polyfonctionnels et des mélanges d'acides. Il en va de même pour les bases.

Détermination des constantes de dissociation

On peut déterminer une valeur numérique approchée de la constante de dissociation d'un acide ou d'une base faible à partir des courbes de titrage potentiométrique. Cette grandeur peut être calculée à partir du pH en tout point de la courbe situé avant le point d'équivalence, mais en pratique, le pH à la demi-équivalence convient le mieux. Dans ce cas,

$$[HA] = [A^-]$$

Dès lors,

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} = [H_3O^+]$$

$$pK_a = pH$$

Il est important de noter que l'utilisation de concentrations au lieu d'activités peut conduire à des valeurs de K_a qui diffèrent des valeurs exactes d'un facteur de 2 ou plus. Une expression plus correcte de la constante de dissociation de HA est

$$K_a = \frac{a_{H_3O^+} a_{A^-}}{a_{HA}} = \frac{a_{H_3O^+} \gamma_{A^-} [A^-]}{\gamma_{HA} [HA]} \qquad (21\text{-}26)$$

$$K_a = \frac{a_{H_3O^+} \gamma_{A^-}}{\gamma_{HA}}$$

Puisque l'électrode de verre fournit une bonne approximation de $a_{H_3O^+}$, la valeur mesurée de K_a diffère de la valeur thermodynamique par le rapport des deux coefficients d'activité. Le coefficient d'activité du dénominateur de l'équation 21-26 ne varie guère avec la force ionique car HA est une espèce non chargée. Par contre, le coefficient d'activité de A^- diminue lorsque la concentration en électrolyte augmente. Cela signifie que l'activité mesurée pour l'ion H^+ est numériquement plus élevée que celle déduite de la constante de dissociation thermodynamique.

EXEMPLE 21-2

Pour déterminer les constantes K_{a1} et K_{a2} de H_3PO_4 à partir de données de titrage, on mesure le pH après addition de 0,5 et de 1,5 mole de base par mole d'acide. On admet ensuite que les activités en ion H^+ calculées à partir de ces données sont identiques aux constantes de dissociation recherchées. Calculez l'erreur relative introduite par cette hypothèse si la force ionique vaut 0,1 lors de chaque mesure. (D'après l'appendice 3, K_{a1} et K_{a2} de H_3PO_4 valent respectivement $7{,}11 \cdot 10^{-3}$ et $6{,}32 \cdot 10^{-8}$).

Solution

En reformulant l'équation 21-26, on obtient

$$K_a(\text{expérimental}) = a_{H_3O^+} = K\left(\frac{\gamma_{HA}}{\gamma_{A^-}}\right)$$

Le coefficient d'activité de H_3PO_4 est proche de 1 puisque cet acide ne porte pas de charge. Dans le tableau 10-2, on trouve que le coefficient d'activité de $H_2PO_4^-$ vaut 0,77 et que celui de HPO_4^{2-} vaut 0,35. En introduisant ces valeurs dans les équations de K_{a1} et K_{a2}, on obtient

$$K_{a1}(\text{expérimental}) = 7{,}11 \cdot 10^{-3}\left(\frac{1{,}00}{0{,}78}\right) = 9{,}23 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{erreur} = \frac{9{,}23 \cdot 10^{-3} - 7{,}11 \cdot 10^{-3}}{7{,}11 \cdot 10^{-3}} \times 100\% = 30\%$$

$$K_{a2}(\text{expérimental}) = 6{,}32 \cdot 10^{-8}\left(\frac{0{,}78}{0{,}35}\right) = 1{,}39 \cdot 10^{-7}$$

$$\text{erreur} = \frac{1{,}39 \cdot 10^{-7} - 6{,}32 \cdot 10^{-8}}{6{,}32 \cdot 10^{-8}} \times 100\% = 120\%$$

Il est possible d'identifier un acide pur inconnu en effectuant un seul titrage pour déterminer sa masse équivalente (sa masse molaire si l'acide est monoprotique) et sa constante de dissociation.

21G-3 Les titrages d'oxydoréduction

Pour détecter les points de fin de titrage d'oxydoréduction, on utilise habituellement une électrode indicatrice inerte de platine. Parfois, on utilise d'autres métaux inertes tels que l'argent, le palladium, l'or et le mercure. Les courbes de titrage obtenues sont similaires à celles qui ont été calculées dans le paragraphe 19D, bien qu'elles puissent être décalées le long de l'axe des ordonnées à cause de l'effet des forces ioniques. Les points de fin de titrage sont déterminés par les méthodes décrites plus haut dans ce chapitre.

21H DÉTERMINATION POTENTIOMÉTRIQUE DES CONSTANTES D'ÉQUILIBRE

Les valeurs numériques des produits de solubilité, des constantes de dissociation et des constantes de formation se déterminent aisément à partir de mesures des tensions de cellule. Un avantage important de cette méthode réside dans le fait que la mesure peut être effectuée sans affecter de manière appréciable les équilibres présents dans la solution. Par exemple, le potentiel d'une électrode d'argent dans une solution contenant des ions argent, des ions cyanure et le complexe formé par ces deux ions, dépend des activités des trois espèces. Il est possible de mesurer ce potentiel sans consommer de courant. Puisque les activités des participants ne sont pas altérées par la mesure, la position de l'équilibre

$$Ag^+ + 2CN^- \rightleftharpoons 2Ag(CN)_2^-$$

n'est pas modifiée.

EXEMPLE 21-3

Calculez la constante de formation K_f de $Ag(CN)_2^-$:

$$Ag^+ + 2CN^- \rightleftharpoons 2Ag(CN)_2^-$$

si la cellule

$$ECS \parallel Ag(CN)_2^- (7{,}50 \cdot 10^{-3}\ M),\ CN^- (0{,}0250\ M) \mid Ag$$

développe une tension de – 0,625 V.

Solution

En procédant comme dans les exemples précédents, on a

$$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag(s) \qquad E^0 = +0{,}799\ V$$

$$E_{cellule} = -0{,}625 = E_{argent} - E_{ECS} = E_{Ag^+/Ag} - 0{,}244$$

$$E_{Ag^+/Ag} = -0{,}625 + 0{,}244 = -0{,}381\ V$$

Lorsqu'on applique l'équation de Nernst à l'électrode d'argent, on trouve

$$-0,381 = +0,799 - \frac{0,0592}{1}\log\frac{1}{[Ag^+]}$$

$$\log[Ag^+] = \frac{-0,381-0,799}{0,0592} = -19,93$$

$$[Ag^+] = 1,2 \cdot 10^{-20}$$

$$K_f = \frac{[Ag(CN)_2^-]}{[Ag^+][CN^-]^2} = \frac{7,50\cdot10^{-3}}{1,2\cdot10^{-20} \times (2,5\cdot10^{-2})^2}$$

$$= 1,0\cdot10^{21} \approx 1\cdot10^{21}$$

En théorie, on peut utiliser tout système d'électrode à laquelle participent des ions H^+ pour évaluer des constantes de dissociation d'acides et de bases.

EXEMPLE 21-4

Calculez la constante de dissociation K_{HP} de l'acide faible HP si la cellule

ECS || HP (0,010 M), NaP (0,040 M) | Pt, H_2 (1,00 atm)

développe une tension de – 0,591 V.

Solution

D'après le schéma de cette cellule,

$$E_{cellule} = E_{droite} - E_{gauche} = E_{platine} - 0,244 = -0,591 \text{ V}$$

$$E_{platine} = -0,591 + 0,244 = -0,347 \text{ V}$$

L'application de l'équation de Nernst à l'électrode à hydrogène donne

$$-0,347 = 0,000 - \frac{0,0592}{2}\log\frac{1,00}{[H_3O^+]^2}$$

$$= 0,000 + \frac{2\times0,0592}{2}\log[H_3O^+]$$

$$\log[H_3O^+] = \frac{-0,347-0,000}{0,0592} = -5,86$$

$$[H_3O^+] = 1,38 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

En remplaçant $[H^+]$ et les concentrations de l'acide faible et de sa base conjuguée par leurs valeurs dans l'équation de la constante de dissociation, on obtient

$$K_{HP} = \frac{[H_3O^+][P^-]}{[HP]} = \frac{1,38\cdot10^{-6}\times0,040}{0,010} = 5,5\cdot10^{-6}$$

SUR LE WEB

Utilisez un moteur de recherche, comme Google, pour trouver des sites se rapportant aux titrateurs potentiométriques. Cette recherche devrait faire apparaître des sociétés telles que Spectralab, Analyticon, Fox Scientific, Metrohm, Mettler-Toledo et Thermo Orion. Cliquez sur le lien avec quelques-unes d'entre elles et explorez les types de titrateurs qui sont sur le marché. Sur les sites de deux fabricants différents, trouvez les bulletins ou les notes d'application pour doser deux analytes par titrage potentiométrique. Pour chacun, donnez l'analyte, les appareils et les réactifs qui sont nécessaires pour le dosage, ainsi que l'exactitude et la précision attendues pour les résultats. Décrivez la chimie détaillée derrière chaque dosage et la technique expérimentale.

QUESTIONS ET PROBLÈMES

21-1. Décrivez ou définissez brièvement
*(a) électrode indicatrice
(b) électrode de référence
*(c) électrode de première espèce
(d) électrode de deuxième espèce

21-2. Décrivez ou définissez brièvement
*(a) potentiel de jonction liquide
(b) potentiel de membrane
*(c) potentiel d'asymétrie
(d) électrode combinée

***21-3.** Pour doser un analyte, vous devez choisir entre une mesure de potentiel d'électrode et un titrage. Expliquez quel sera votre choix si vous devez connaître
(a) la quantité absolue d'analyte à quelques ‰
(b) l'activité de l'analyte

21-4. Qu'entend-on par comportement de type Nernstien d'une électrode ?

***21-5.** Décrivez l'origine de la dépendance du pH d'une électrode à membrane de verre.

21-6. Pourquoi faut-il que le verre de la membrane d'une électrode indicatrice du pH soit très hygroscopique ?

***21-7.** Citez plusieurs causes d'incertitudes lors de la mesure du pH à l'aide d'un système d'électrodes verre-calomel.

21-8. Quel paramètre expérimental limite le nombre de chiffres significatifs dans la réponse d'une électrode à membrane ?

***21-9.** Décrivez l'erreur alcaline dans la mesure du pH. Dans quel cas cette erreur est-elle importante ? Comment les mesures de pH sont-elles affectées par l'erreur alcaline ?

21-10. En quoi un senseur à gaz diffère-t-il des autres électrodes à membrane ?

21-11. Quelle est l'origine
(a) du potentiel d'asymétrie dans une électrode à membrane ?
*(b) du potentiel de membrane dans une électrode à membrane ?
(c) d'un potentiel de jonction dans le système d'électrode verre-calomel ?
*(d) du potentiel d'une électrode à membrane cristalline utilisée pour doser F^- ?

***21-12.** En quoi les informations fournies par une mesure potentiométrique directe diffèrent-elles de celles que l'on obtient d'un titrage potentiométrique acido-basique ?

21-13. Donnez plusieurs avantages d'un titrage potentiométrique sur une mesure potentiométrique directe.

21-14. Qu'est-ce que « la définition opérationnelle du pH » ? À quoi sert-elle ?

***21-15.** (a) Calculez E^0 pour la réaction

$$AgIO_3(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + IO_3^-$$

(b) Schématisez une cellule constituée d'une électrode de référence au calomel saturé et d'une électrode d'argent qui pourrait être utilisée pour la mesure de pIO_3.
(c) Écrivez une équation qui lie la tension de la cellule décrite en (b) à pIO_3.
(d) Calculez pIO_3 si la cellule décrite en (b) développe une tension de + 0,306 V.

21-16. (a) Calculez E^0 pour la réaction

$$PbI_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons Pb(s) + 2I^-$$

(b) Schématisez une cellule constituée d'une électrode de référence au calomel saturé et d'une électrode de plomb qui pourrait être utilisée pour la mesure de pI.
(c) Écrivez une équation qui lie la tension de la cellule décrite en (b) à pI.
(d) Calculez pI si la cellule décrite en (b) développe une tension de – 0,402 V.

21-17. Schématisez une cellule constituée d'une électrode de référence au calomel saturé et d'une électrode d'argent pour la mesure de
*(a) pI
(b) pSCN
*(c) pPO_4
(d) pSO_3

21-18. Établissez une équation qui lie pAnion à $E_{cellule}$ pour chacune des cellules du problème 21-17. (Pour Ag_2SO_3, $K_s = 1{,}5 \cdot 10^{-14}$; pour Ag_3PO_4, $K_s = 1{,}3 \cdot 10^{-20}$)

21-19. Calculez

*(a) pI si la tension de la cellule du problème 21-17(a) vaut – 196 mV.

(b) pSCN si la tension de la cellule du problème 21-17(b) vaut +0, 137 V.

*(c) pPO_4 si la tension de la cellule du problème 21-7(c) vaut + 0,211 V.

(d) pSO_3 si la tension de la cellule du problème 21-7(d) vaut + 285 mV.

***21-20.** La cellule

$$ECS \parallel Ag_2CrO_4 \text{ (saturé)}, CrO_4^{2-} (x \text{ M}) \mid Ag$$

est employée pour la détermination de $pCrO_4$. Calculez $pCrO_4$ si la tension de la cellule vaut + 0,389 V.

***21-21.** La cellule

$$ECS \parallel H^+ (a = x) \mid \text{électrode de verre}$$

développe une tension de +0,2106 V lorsque la solution du compartiment de droite est un tampon de pH 4,006. Les tensions suivantes sont obtenues lorsque le tampon est remplacé par des solutions inconnues : (a) – 0,2902 V et (b) + 0,1241 V. Calculez le pH et l'activité en ion H^+ pour chacune des solutions inconnues. (c) En admettant une incertitude de ±0,002 V sur le potentiel de jonction, dans quelle gamme de valeurs se situera l'activité réelle des ions H^+ ?

***21-22.** Un échantillon de 0,4021 g d'un acide organique purifié est dissous dans l'eau et titré par potentiométrie. Un graphique des résultats révèle un seul point de fin de titrage après addition de 18,62 mL de NaOH 0,1243 M. Calculez la masse molaire de ce monoacide.

21-23. Calculez le potentiel d'une électrode d'argent par rapport à l'électrode au calomel saturé, après addition de 5,00, 15,00, 25,00, 30,00, 35,00, 39,00, 39,50, 39,60, 39,70, 39,80, 39,90, 39,95, 39,99, 40,00, 40,01, 40,05, 40,10, 40,20, 40,30, 40,40, 40,50, 41,00, 45,00, 50,00, 55,00 et 70,00 mL d'$AgNO_3$ 0,1000 M à 50,00 mL de KSeCN 0,0800 M. À partir de ces données, tracez la courbe de titrage ainsi que les graphiques de la dérivée première et de la dérivée seconde. (K_s pour AgSeCN = $4,20 \cdot 10^{-16}$).

21-24. Une prise de 40,00 mL de HNO_2 0,05000 M est diluée jusqu'à 75,00 mL et titrée par Ce^{4+} 0,0800 M. Le pH de la solution est maintenu à 1,00 pendant tout le titrage ; le potentiel conditionnel du système cérium est de 1,44 V.

(a) Calculez le potentiel de l'électrode indicatrice par rapport à une électrode de référence au calomel saturé après addition de 5,00, 10,00, 15,00, 25,00, 40,00, 49,00, 49,50, 49,60, 49,70, 49,80, 49,90, 49,95, 49,99, 50,00, 50,01, 50,05, 50,10, 50,20, 50,30, 50,40, 50,50, 51,00, 60,00, 75,00 et 90,00 mL de cérium(IV).

(b) Tracez la courbe de titrage relative à ces données.

(c) Construisez les courbes de la dérivée première et de la dérivée seconde pour ces données. Le volume auquel la courbe de la dérivée seconde passe par zéro correspond-il au point d'équivalence ? Justifiez cette observation.

21-25. Le titrage de Fe(II) par le permanganate conduit à une courbe de titrage particulièrement asymétrique en raison des nombres d'électrons différents impliqués dans les deux demi-réactions. Considérez le titrage de 25,00 mL de Fe(II) 0,1 M par du MnO_4^- 0,1 M. La concentration en H^+ est maintenue à 1,0 M tout au long du titrage. Utilisez une feuille de calcul pour construire une courbe de titrage théorique et un graphique des dérivées première et seconde. Les points d'inflexion obtenus à partir du maximum de la courbe de la dérivée première ou du zéro du graphique de la dérivée seconde correspondent-ils au point d'équivalence ? Expliquez pourquoi.

***21-26.** On a déterminé la concentration en Na^+ d'une solution par mesure à l'aide d'une électrode sélective au sodium. Le système d'électrode développe un potentiel de – 0,2462 V quand on le plonge dans 10,0 mL de solution de concentration inconnue. Après addition de 1,00 mL de NaCl $2,00 \cdot 10^{-2}$ M, le potentiel vaut – 0,1994 V. Calculez la concentration en Na^+ de la solution de départ.

21-27. On a déterminé la concentration en F^- d'une solution par une mesure à l'aide d'une électrode à membrane liquide. Le système d'électrode développe un potentiel de 0,5021 V quand on le plonge dans 25,00 mL de l'échantillon et de 0,4213 V après addition de 2,00 mL de NaF $5,45 \cdot 10^{-2}$ M. Calculez le pF de l'échantillon.

21-28. Une électrode sélective au lithium a donné les potentiels repris dans le tableau pour les solutions étalons de LiCl suivantes et deux échantillons de concentration inconnue :

Solution (a_{Li^+})	Potentiel E vs ECS/mV
0,100 M	+ 1,0
0,050 M	– 30,0
0,010 M	– 60,0
0,001 M	– 138,0
Inconnu 1	– 48,5
Inconnu 2	– 75,3

(a) Tracez une courbe d'étalonnage du potentiel d'électrode en fonction de log a_{Li^+} et déterminez si l'électrode suit la loi de Nernst.

(b) Utilisez une méthode des moindres carrés pour déterminer les concentrations des deux solutions inconnues.

21-29. On a utilisé une électrode au fluorure pour déterminer la quantité de fluorure dans des échantillons d'eau potable. Les résultats donnés dans le tableau ont été obtenus

pour quatre étalons et deux inconnus. On a utilisé des conditions constantes de force ionique et de pH.

Solution contenant F^-	Potentiel *E* vs ECS/mV
$5{,}00 \cdot 10^{-4}$ M	0,02
$1{,}00 \cdot 10^{-4}$ M	41,4
$5{,}00 \cdot 10^{-5}$ M	61,5
$1{,}00 \cdot 10^{-5}$ M	100,2
Inconnu 1	38,9
Inconnu 2	55,3

(a) Tracez une courbe d'étalonnage du potentiel en fonction de log[F^-]. Déterminez si le système d'électrode présente une réponse Nernstienne.
(b) Déterminez la concentration en F^- des deux échantillons inconnus par une méthode des moindres carrés.

20-30. Problème-défi. Dans une étude récente, Ceresa, Pretsch et Bakker[13] ont étudié trois électrodes sélectives (ES) pour déterminer des concentrations en calcium. Les trois électrodes utilisent la même membrane, mais diffèrent par la concentration du liquide interne. L'électrode 1 est une ES conventionnelle avec une solution interne de $CaCl_2$ $1{,}00 \cdot 10^{-3}$ M et de NaCl 0,10 M. L'électrode 2 (faible activité en Ca^{2+}) contient une solution interne de même concentration analytique en $CaCl_2$, mais avec de l'EDTA $5{,}0 \cdot 10^{-2}$ M ajusté à un pH de 9,0 avec du NaOH $6{,}0 \cdot 10^{-2}$ M. L'électrode 3 (activité élevée en Ca^{2+}) contient une solution interne de $Ca(NO_3)_2$ 1,00 M.

(a) Déterminez la concentration en Ca^{2+} de la solution interne de l'électrode 2.
(b) Déterminez la force ionique de la solution de l'électrode 2.
(c) Utilisez l'équation de Debye-Hückel et déterminez l'activité de Ca^{2+} dans l'électrode 2. Utilisez 0,6 nm pour la valeur de α_X de Ca^{2+}.
(d) On a utilisé l'électrode 1 dans une cellule avec une électrode de référence au calomel pour analyser des solutions étalons de calcium avec des activités allant de 0,001 M à $1{,}00 \cdot 10^{-9}$ M. On a obtenu les données suivantes :

Activité en Ca^{2+}/M	Potentiel de cellule/mV
$1{,}0 \cdot 10^{-3}$	93
$1{,}0 \cdot 10^{-4}$	73
$1{,}0 \cdot 10^{-5}$	37
$1{,}0 \cdot 10^{-6}$	2
$1{,}0 \cdot 10^{-7}$	– 23
$1{,}0 \cdot 10^{-8}$	– 51
$1{,}0 \cdot 10^{-9}$	– 55

Portez le potentiel de cellule en fonction du pCa et déterminez la valeur du pCa où la courbe dévie significativement de la linéarité. Pour la portion linéaire, déterminez la pente et l'ordonnée à l'origine du graphique. La courbe obéit-elle à l'équation attendue 21-23 ?

(e) Pour l'électrode 2, on a obtenu les résultats suivants.

Activité en Ca^{2+}/M	Potentiel de cellule/mV
$1{,}0 \cdot 10^{-3}$	228
$1{,}0 \cdot 10^{-4}$	190
$1{,}0 \cdot 10^{-5}$	165
$1{,}0 \cdot 10^{-6}$	139
$5{,}6 \cdot 10^{-7}$	105
$3{,}2 \cdot 10^{-7}$	63
$1{,}8 \cdot 10^{-7}$	36
$1{,}0 \cdot 10^{-7}$	23
$1{,}0 \cdot 10^{-8}$	18
$1{,}0 \cdot 10^{-9}$	17

À nouveau, portez le potentiel de cellule en fonction du pCa et déterminez le domaine de linéarité pour l'électrode 2. Déterminez la pente et l'ordonnée à l'origine pour la portion linéaire. Cette électrode obéit-elle à l'équation 21-23 pour les activités en Ca^{2+} les plus élevées ?

(f) L'électrode 2 est dite « super-Nernstienne » pour des concentrations de 10^{-7} M à 10^{-6} M. Pourquoi utilise-t-on ce terme ? Si vous avez accès à *Analytical Chemistry*, lisez l'article. On dit que cette électrode « capture du Ca^{2+} ». Que signifie cette expression et comment peut-elle expliquer la réponse ?
(g) L'électrode 3 a donné les résultats suivants :

Activité en Ca^{2+}/M	Potentiel de cellule/mV
$1{,}0 \cdot 10^{-3}$	175
$1{,}0 \cdot 10^{-4}$	150
$1{,}0 \cdot 10^{-5}$	123
$1{,}0 \cdot 10^{-6}$	88
$1{,}0 \cdot 10^{-7}$	75
$1{,}0 \cdot 10^{-8}$	72
$1{,}0 \cdot 10^{-9}$	71

Portez le potentiel de cellule en fonction du pCa et déterminez le domaine de linéarité. Déterminez à nouveau la pente et l'ordonnée à l'origine. Cette électrode obéit-elle à l'équation 21-23 ?

(h) On dit que cette électrode « relargue du Ca^{2+} ». Expliquez cette expression d'après l'article et décrivez comment elle pourrait expliquer la réponse.
(i) L'article donne-t-il d'autres explications pour les résultats expérimentaux ? Si c'est le cas, expliquez-les.

[13] A. Ceresa, E. Pretsch et E. Bakker, *Anal. Chem.*, **2000**, *72*, 2054, **DOI:** 10.1021/ac991092h.

CHAPITRE 22

Les méthodes électrogravimétriques et coulométriques

Sue Ogrocki/Reuters/Corbis

L'électrolyse est largement utilisée dans le commerce pour fournir des revêtements métalliques attrayants pour des objets tels que les pare-chocs qui sont chromés, l'argenterie qui est souvent plaquée argent et la joaillerie qui peut être plaquée de divers métaux précieux. Un autre exemple d'objet plaqué par galvanoplastie : l'Oscar (montré sur la photo) qui est remis aux lauréats des *Academy Awards*. Chaque Oscar mesure 34,3 cm et pèse 3,85 kg sans la base. La statuette est fabriquée à la main en coulant dans un moule en brittanium, un alliage d'étain, de cuivre et d'antimoine. Le moulage est ensuite plaqué de cuivre puis une électrodéposition de nickel scelle les pores du métal. La statuette est alors recouverte d'argent sur lequel l'or adhère bien. Finalement, après polissage, on effectue une électrodéposition d'or 24 carats sur la statuette que l'on termine avec un recuit de laque. On peut déterminer la quantité d'or déposée sur un Oscar en pesant la statuette avant et après l'étape d'électrolyse finale. Cette technique, appelée électrogravimétrie, est l'un des sujets de ce chapitre. On peut aussi intégrer le courant pendant le processus d'électrodéposition pour trouver la charge totale requise pour la galvanoplastie de l'Oscar. La quantité d'électrons nécessaire peut ensuite être utilisée pour calculer la masse d'or déposée. Cette méthode, appelée coulométrie, est également un sujet de ce chapitre.

Dans ce chapitre, on décrit deux méthodes électroanalytiques importantes : l'électrogravimétrie et la coulométrie.[1] Contrairement aux méthodes potentiométriques décrites dans les chapitres 18 à 21, ces méthodes-ci sont électrolytiques avec un courant non nul et une réaction de cellule effective. L'électrogravimétrie et la coulométrie sont des méthodes apparentées dans lesquelles on effectue une électrolyse assez longtemps pour oxyder ou réduire quantitativement l'analyte en un produit de composition connue. L'électrogravimétrie a pour but de déterminer la quantité d'analyte présent en le transformant par électrolyse en un produit que l'on pèse après qu'il se soit déposé sur l'une des électrodes. En coulométrie, on détermine la quantité d'analyte en mesurant la quantité d'électricité requise pour le faire passer totalement à son nouvel état d'oxydation.

En électrogravimétrie et en coulométrie, les résultats sont généralement exacts à quelques ‰.

L'électrogravimétrie et la coulométrie sont relativement sensibles et se situent parmi les méthodes les plus exactes et précises dont disposent les chimistes. Tout comme la gravimétrie présentée dans le chapitre 12, ces méthodes ne nécessitent aucun étalonnage préalable, parce que la relation entre la quantité mesurée et la concentration de l'analyte peut être obtenue sur les seules bases de la théorie et des valeurs des masses atomiques.

---

[1] Pour plus d'informations concernant les méthodes de ce chapitre, voir A. J. Bard et L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, 2e éd., ch. 11, New York : Wiley, 2001 ; J. A. Dean, *Analytical Chemistry Handbook*, p. 14.93-14.133. New York : McGraw-Hill, 1995.

Puisqu'on n'a pas encore vu ce qui se passe lorsqu'un courant passe dans une cellule électrochimique, on commence par présenter ce point, et ensuite, on discute en détail des méthodes électrolytiques. Les méthodes voltampérométriques décrites dans le chapitre 23 requièrent également un courant non nul dans la cellule, mais elles utilisent des aires d'électrode tellement petites qu'il ne se produit aucune variation appréciable de la concentration en cœur de phase.

© Jean-Loup Charmet/Science Photo Library/Photo Researchers, Inc.

André Marie Ampère (1775–1836), mathématicien et physicien français, fut le premier à appliquer les mathématiques à l'étude du courant électrique. Influencé par les définitions de la charge positive et de la charge négative proposées par Benjamin Franklin, Ampère a défini le sens positif du courant comme étant la direction du flux des charges positives. Bien que nous sachions maintenant que ce sont des électrons négatifs qui sont les porteurs de charges dans les métaux, la définition d'Ampère a survécu jusqu'à présent. L'unité d'intensité de courant est appelée l'ampère en son honneur.

Le **courant électrique** est la vitesse de déplacement de porteurs de charge électrique au sein d'un matériau conducteur. Un ampère correspond à un débit de charge d'un coulomb par seconde (1 A = 1 C/s).

La **tension**, la différence de potentiel électrique, est l'énergie potentielle qui résulte de la séparation des charges. Une tension de 1 volt correspond à une énergie potentielle de 1 joule divisée par une charge de 1 coulomb (1 V = 1 J/C).

22A EFFET DU COURANT SUR LA TENSION DE CELLULE

Lorsqu'on fait passer un courant dans une cellule électrochimique, la tension de la cellule n'est plus simplement égale à la différence entre les potentiels des deux électrodes calculés par l'équation de Nernst. Dans une cellule d'électrolyse, deux paramètres supplémentaires, la **chute ohmique** et la **polarisation**, nécessitent l'application d'une tension supérieure à la valeur thermodynamique.

Examinons ces deux phénomènes en détail. Par exemple, on prend la cellule d'électrolyse suivante utilisée pour le dosage par électrogravimétrie ou par coulométrie d'ions cadmium(II) en solutions d'acide chlorhydrique :

$$Ag \mid AgCl(s), Cl^-(0{,}200\ M), Cd^{2+}(0{,}00500\ M) \mid Cd$$

On peut utiliser des cellules semblables pour doser Cu(II) et Zn(II) en solution acide. Dans cette cellule, l'électrode de droite est une électrode métallique recouverte d'une couche de cadmium. C'est à cette électrode que la réduction des ions Cd^{2+} s'opère : cette **électrode de travail** est donc la cathode. À gauche, l'électrode argent-chlorure d'argent est à un potentiel qui reste pratiquement constant pendant l'analyse, c'est donc l'**électrode de référence**. Notez que cet exemple est une cellule sans jonction liquide. Comme le montre l'exemple 22-1, cette cellule possède un potentiel thermodynamique de – 0,734 V. Le signe négatif indique que la réaction spontanée *n'est pas* la réduction de Cd^{2+} et l'oxydation de Ag. Pour réduire Cd^{2+} en Cd, il faut construire une cellule d'électrolyse et lui *appliquer* un potentiel plus négatif que – 0,734 V. La **figure 22-1** montre une cellule de ce type, dans laquelle on force l'électrode de cadmium à devenir la cathode pour que la réaction de l'équation 22-1 se produise de gauche à droite.

$$Cd^{2+} + 2Ag(s) + 2Cl^- \rightleftharpoons Cd(s) + 2AgCl(s) \qquad (22\text{-}1)$$

Notez que cette cellule est réversible en court-circuitant la cellule galvanique, de sorte qu'en l'absence de la source de courant externe, la réaction spontanée dans la cellule est la réaction inverse, soit dans le sens de l'oxydation de Cd(s) en Cd^{2+}.

Loi d'Ohm : $E = iR$ ou $i = E/R$*. Les unités de résistance sont des ohms (1 Ω = 1 V/A). La chute ohmique iR a le signe du courant. (Tenez toujours compte du signe des courants. Notez que les réactions cathodiques sont liées à des courants négatifs.)

*N.d.tr. : En chimie électroanalytique, on symbolise le courant par i, exprimé en ampères A.

22A-1 La chute ohmique (ou le potentiel ohmique)

Comme les conducteurs métalliques, les cellules électrochimiques résistent au passage du courant en vertu de la loi d'Ohm : le produit de la résistance ***R*** en ohms (Ω) de la cellule par le courant ***i*** en ampères (A) constitue la ***chute ohmique*** ou le ***potentiel ohmique*** de la cellule. Sur la figure 22-1b, on a utilisé une résistance ***R*** pour représenter

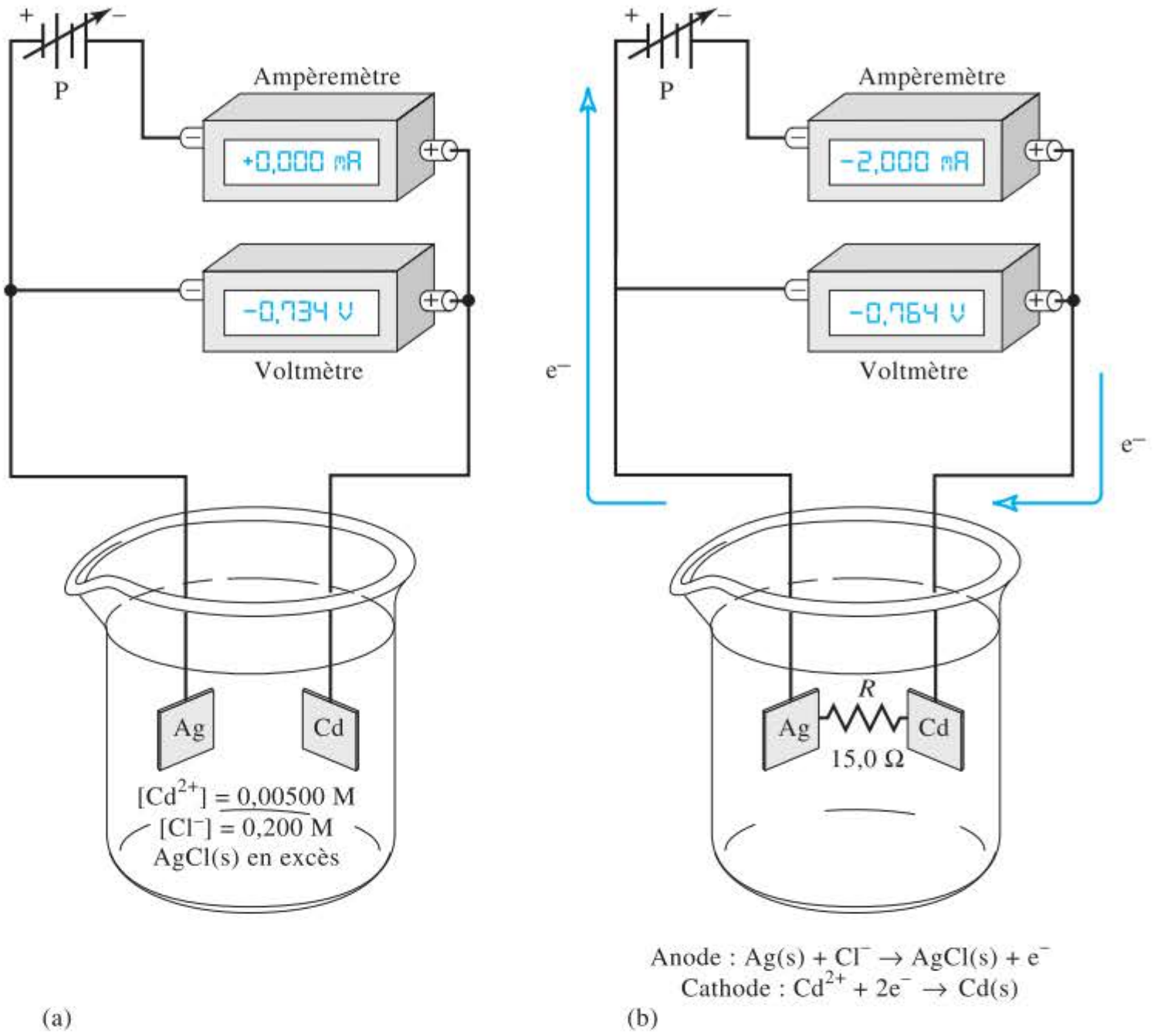


Figure 22-1 Effet de la chute ohmique sur une cellule d'électrolyse. (a) Mode potentiométrique : le courant est nul. (b) La tension de la source P a été augmentée jusqu'à observer un courant de – 2,000 mA. Il a fallu modifier la tension de 30 mV. La résistance de la cellule vaut donc $R = 30\ \text{mV}/2\ \text{mA} = 15{,}0\ \Omega$.

la résistance de la cellule de la figure 22-1a. Pour faire apparaître un courant de $-i$ ampères dans cette cellule, il faut lui appliquer une tension $E_{\text{appliquée}}$ qui est iR volts plus négative que la tension thermodynamique E_{cellule}. En d'autres termes

$$E_{\text{appliquée}} = E_{\text{cellule}} + iR \tag{22-2}$$

Notez que $E_{\text{appliquée}}$, E_{cellule} et i sont ici tous négatifs.

Habituellement, on essaie de minimiser la chute ohmique dans la cellule en ayant une très faible résistance de cellule (solution à force ionique élevée) ou en utilisant une **cellule à trois électrodes** (voir paragraphe 22C-2) dans laquelle le courant passe entre l'électrode de travail et une **électrode auxiliaire**, ou **contre–électrode**. Avec ce dispositif, il ne passe qu'une très petite partie du courant entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, ce qui minimise la chute ohmique.

Le **courant continu (dc)*** est un courant électrique qui circule dans un seul sens : il est unidirectionnel. Le sens du **courant alternatif (ac)*** s'inverse périodiquement. On peut parler également de sources de tension qui ont une polarité unidirectionnelle (dc) ou alternative (ac). Les termes *continu* et *alternatif* s'utilisent aussi pour décrire les alimentations électriques, les circuits et les composantes conçues pour les opérations respectives. Sur les sources de tension continue, on indique souvent la polarité de la pile par des signes + et −, comme on le montre sur la figure 22-1. La flèche à travers la source de tension indique que la source de courant est variable et peut être amenée à une autre valeur continue.

* N.d.tr. : en anglais : *direct current*.
* N.d.tr. : en anglais : *alternating current*.

EXEMPLE 22-1

La chaîne suivante est représentative du dosage de cadmium en présence d'ions chlorure par électrogravimétrie ou par coulométrie.

$$\text{Ag} \mid \text{AgCl(s)}, \text{Cl}^-(0{,}200\ \text{M}), \text{Cd}^{2+}(0{,}00500\ \text{M}) \mid \text{Cd}$$

Calculez la tension $E_{\text{appliquée}}$ qu'il faut appliquer (a) pour empêcher que ne passe un courant dans la cellule lorsque les deux électrodes sont connectées à un circuit extérieur et (b) pour que se développe un courant d'électrolyse de – 2,00 mA, si la résistance interne de la cellule vaut 15,0 Ω.

Solution

(a) Dans l'appendice 5, on trouve les potentiels rédox suivants :

$$Cd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cd(s) \qquad E^0 = -0{,}403 \text{ V}$$

$$AgCl(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + Cl^- \qquad E^0 = +0{,}222 \text{ V}$$

Le potentiel rédox de l'électrode de cadmium vaut

$$E_{\text{droite}} = E_{Cd^{2+}/Cd} = -0{,}403 - \frac{0{,}0592}{2} \log \frac{1}{0{,}00500} = -0{,}471 \text{ V}$$

et celui de l'électrode d'argent vaut

$$E_{\text{gauche}} = E_{AgCl/Ag} = +0{,}222 - 0{,}0592 \log (0{,}200) = +0{,}263 \text{ V}$$

Puisque le courant est nul, on trouve d'après l'équation 22-2

$$\begin{aligned} E_{\text{appliquée}} = E_{\text{cellule}} &= E_{\text{droite}} - E_{\text{gauche}} \\ &= -0{,}471 - 0{,}263 = -0{,}734 \text{ V} \end{aligned}$$

Pour empêcher cette cellule de débiter du courant dans le circuit extérieur dans un sens comme dans l'autre, il faut donc lui opposer une tension de – 0,734 V à l'aide d'une source externe, comme on le montre sur la figure 22-1a. Notez que pour obtenir un courant nul, la tension appliquée doit être exactement égale à la tension de cellule. Ceci constitue la base d'une mesure très précise du potentiel de la cellule galvanique. On applique une tension étalon variable et on ajuste sa sortie jusqu'à obtention d'un courant de 0,00 mA mesuré par un ampèremètre très sensible appelé galvanomètre. À ce *point zéro,* on lit la tension étalon sur un voltmètre pour obtenir la valeur de E_{cellule}. Comme il n'y a aucun courant au point zéro, ce type de mesure de tension permet d'éviter l'erreur de charge discutée dans le paragraphe 21E.

(b) Pour calculer la tension $E_{\text{appliquée}}$ nécessaire pour développer un courant de – 2,00 mA, on introduit cette valeur dans l'équation 22-2, ce qui donne

$$\begin{aligned} E_{\text{appliquée}} &= E_{\text{cellule}} + iR \\ &= -0{,}734 + (-2{,}00 \cdot 10^{-3} \times 15) \\ &= -0{,}734 - 0{,}030 = -0{,}764 \text{ V} \end{aligned}$$

Pour obtenir un courant de – 2,00 mA, il faut appliquer une tension $E_{\text{appliquée}}$ de – 0,764 V, comme on l'indique sur la figure 22-1b.

22A-2 Les effets de polarisation

Si l'on tire le courant de l'équation 22-2, on obtient

$$i = \frac{E_{\text{cellule}} - E_{\text{appliquée}}}{R} = -\frac{E_{\text{cellule}}}{R} + \frac{E_{\text{appliquée}}}{R} \qquad (22\text{-}3)$$

Notez que le graphique du courant passant dans une cellule d'électrolyse en fonction de la tension appliquée doit être une droite dont la pente vaut l'inverse de la résistance, $-1/R$, et l'ordonnée à l'origine est égale à E_{cellule}/R. Comme le montre la **figure 22-2**, le graphique est bien linéaire pour des courants faibles. Dans cette expérience, les mesures

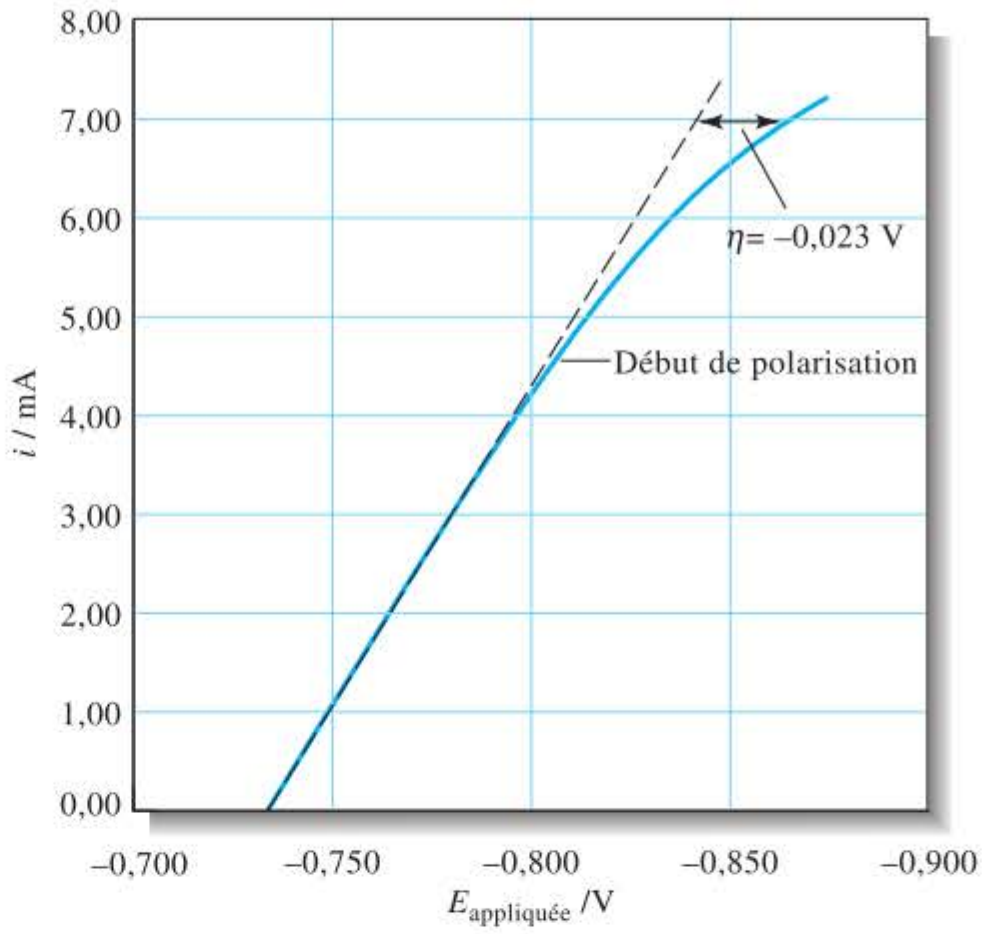


Figure 22-2 Courbe expérimentale courant-tension pour la cellule d'électrolyse de la figure 22-1. La ligne discontinue est la courbe théorique en l'absence de polarisation. La surtension η est la différence de potentiel entre la courbe théorique et la courbe expérimentale, pour un courant donné. Elle croît avec le courant.

La **polarisation** est l'écart entre la tension de cellule et sa valeur théorique obtenue par l'équation de Nernst lors du passage de courant. Pour un courant donné, la **surtension** est la différence entre la tension de cellule théorique calculée par l'équation 22-2 et la valeur observée expérimentalement.

ont été effectuées pendant une durée suffisamment courte pour que la tension de cellule ne change pas de façon significative par suite de la réaction d'électrolyse. Pour des tensions $E_{\text{appliquée}}$ plus élevées, la relation s'écarte de la linéarité.

Le terme de **polarisation** correspond à l'écart entre la tension de cellule et la valeur prédite par l'équation de Nernst. Les cellules qui présentent un comportement non linéaire sont dites polarisées et leur degré de polarisation est mesuré par la **surtension** η indiquée sur le graphique. Notez que cette polarisation nécessite l'application d'une tension $E_{\text{appliquée}}$ plus élevée que la valeur théorique pour obtenir un courant d'intensité donnée. C'est ainsi que la tension requise pour que passe un courant de – 7,00 mA dans la cellule d'électrolyse de la figure 22-2 est d'environ – 0,870 V. Cette tension comprend une surtension η de – 0,023 V. Pour une cellule affectée d'une surtension, l'équation 22-2 devient donc

$$E_{\text{appliquée}} = E_{\text{cellule}} + iR + \eta \qquad (22\text{-}4)$$

Dans le cas considéré, i est négatif. Il en va donc de même pour iR et η.

Les facteurs qui déterminent la polarisation sont : (1) l'aire, la forme et la composition de l'électrode, (2) la composition de la solution d'électrolyte, (3) la température et la vitesse d'agitation, (4) l'intensité du courant, et (5) la nature des espèces impliquées dans la réaction de la cellule.

La polarisation est un phénomène qui peut affecter soit l'une, soit les deux électrodes d'une cellule. Le degré de polarisation d'une électrode est très variable. Dans certains cas, il est pratiquement nul, mais il peut parfois être tellement important que le courant traversant la cellule cesse de dépendre du potentiel. Dans ces conditions, on dit que la polarisation est totale. Les phénomènes de polarisation se classent en deux catégories : **polarisation de concentration** et **polarisation cinétique**.

La polarisation de concentration

Le **transport de matière** est le mouvement de matière d'un endroit à un autre.

La polarisation de concentration résulte de la vitesse finie de transport de matière de la solution à la surface de l'électrode. Le transfert d'électrons entre une espèce réactive en solution et une électrode ne peut s'effectuer que dans un mince film de solution immédiatement adjacent à la surface de l'électrode. Ce film n'a que quelques dixièmes de nanomètre d'épaisseur et contient une quantité limitée de substances réactives. Pour que le courant reste constant, ce film doit être continuellement réalimenté en réactif venant du cœur de la solution. En d'autres termes, au fur et à mesure que des ions ou des molécules sont consommés par la réaction électrochimique, il faut

que d'autres soient transportés dans le film superficiel à une vitesse suffisante pour maintenir la valeur du courant. Par exemple, pour maintenir un courant de – 2,0 mA dans la cellule de la figure 22-1b, il faut transporter des ions cadmium vers la surface de la cathode à une vitesse d'environ $1 \cdot 10^{-8}$ mol/s, soit $6 \cdot 10^{15}$ ions cadmium par seconde. Simultanément, des ions argent doivent être évacués du film superficiel de l'anode à la vitesse de $2 \cdot 10^{-8}$ mol/s.[2]

La polarisation de concentration se manifeste lorsque les espèces réactives arrivent trop lentement à la surface de l'électrode ou lorsque les produits ne quittent pas la surface de l'électrode à une vitesse suffisante pour maintenir le courant constant. Lorsque cela se produit, le courant est limité à des valeurs inférieures à celles que prévoit l'équation 22-2.

Les réactifs sont transportés vers la surface d'une électrode par trois mécanismes : (1) la **diffusion**, (2) la **migration** et (3) la **convection**. Les produits quittent la surface de l'électrode par les mêmes mécanismes.

Les réactifs sont transportés vers la surface d'une électrode et les produits s'en écartent par trois mécanismes : (1) la diffusion, (2) la migration et (3) la convection.

La diffusion. Lorsqu'il y a une différence de concentration entre deux régions d'une solution, des ions ou des molécules quittent la région la plus concentrée vers la plus diluée. Ce processus s'appelle la **diffusion**. La vitesse de diffusion est directement proportionnelle au gradient de concentration. Ainsi, lorsque des ions cadmium sont réduits et se déposent sur une cathode de cadmium, comme le montre la **figure 22-3a**, leur concentration à la surface de l'électrode $[Cd^{2+}]_0$ est inférieure à la concentration en cœur de phase. La différence entre $[Cd^{2+}]_0$ à la surface et $[Cd^{2+}]$ dans la masse de la solution crée un *gradient* de concentration qui entraîne la diffusion des ions cadmium de la solution vers la couche à la surface de l'électrode (voir **figure 22-3b**).

La **diffusion** est le déplacement d'une espèce sous l'influence d'un gradient de concentration. C'est un processus par lequel des ions ou des molécules se déplacent d'une zone concentrée d'une solution vers une zone plus diluée.

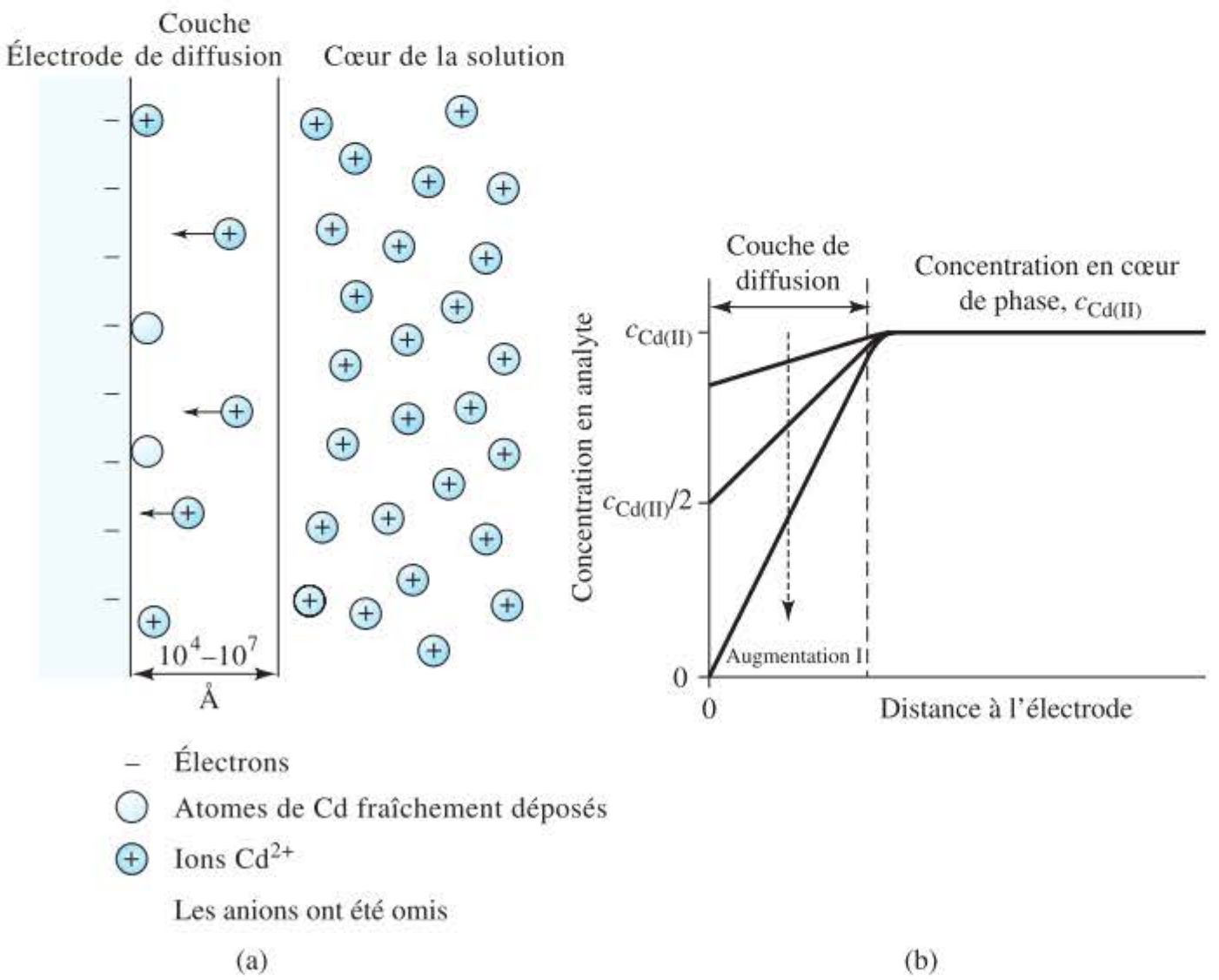


Figure 22-3 Variations de concentration à la surface d'une cathode de cadmium. Les ions Cd^{2+} sont réduits en atomes Cd à la surface de l'électrode, ce qui diminue leur concentration locale. Suite au gradient de concentration, des ions diffusent ensuite du cœur de la solution vers la surface. Plus le courant est élevé, plus le gradient de concentration augmente jusqu'à ce que la concentration superficielle tombe à zéro : dans ce cas, on obtient le courant maximal possible, que l'on appelle le courant limite.

[2] Pour plus de détails, voir D. A. Skoog, F. J. Holler et T. A. Nieman, *Principles of Instrumental Analysis*, 6e éd., Belmont, CA, Brooks/Cole, 2007, p. 647-652.

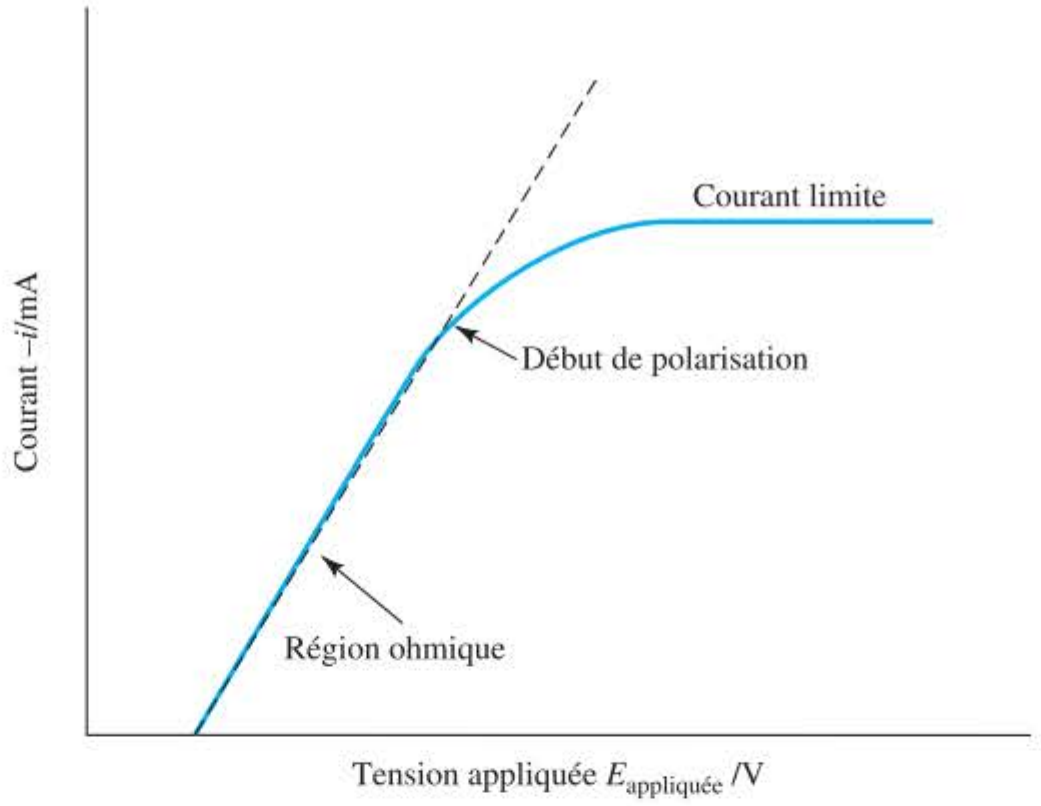


Figure 22-4 Courbe courant-tension pour une électrolyse montrant la région linéaire ou ohmique, le début de polarisation et le plateau du courant limite. Dans la région du courant limite, on dit que l'électrode est complètement polarisée, puisqu'on peut modifier largement son potentiel sans modifier le courant.

La vitesse de diffusion est proportionnelle à cette différence :

$$\text{vitesse de diffusion vers la surface de la cathode} = k'([Cd^{2+}] - [Cd^{2+}]_0) \qquad (22\text{-}5)$$

où $[Cd^{2+}]$ est la concentration du réactif en cœur de solution, $[Cd^{2+}]_0$ sa concentration d'équilibre à la surface de la cathode et k' un facteur constant. La valeur de $[Cd^{2+}]_0$ est déterminée à tout instant par le potentiel de l'électrode et peut être calculée par l'équation de Nernst. Dans cet exemple, la concentration en ions cadmium à la surface est donnée par la relation

La **migration** est le mouvement des ions à travers une solution sous l'action d'un champ électrique.

$$E_{\text{cathode}} = E^0_{Cd^{2+}/Cd} - \frac{0,0592}{2} \log \frac{1}{[Cd^{2+}]_0}$$

où E_{cathode} est le potentiel appliqué à la cathode. Plus le potentiel appliqué devient négatif, plus $[Cd^{2+}]_0$ diminue. Il en résulte que la vitesse de diffusion et le courant augmentent simultanément jusqu'à ce que la concentration superficielle tombe à zéro et que l'on atteigne un courant maximal, ou **courant limite**, comme l'illustre la **figure 22-4**.

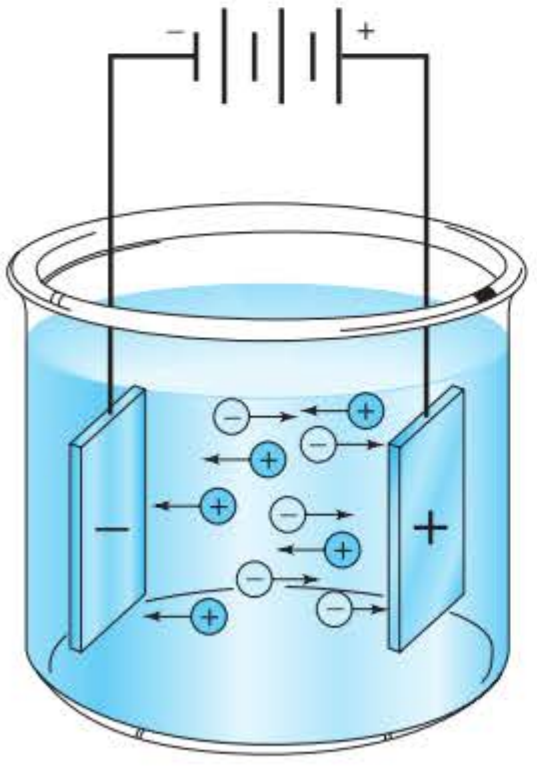


Figure 22-5 Le mouvement des ions à travers une solution à cause de l'attraction électrostatique entre les ions et les électrodes est appelé migration.

La migration. Le processus électrostatique par lequel des ions se déplacent sous l'action d'un champ électrique s'appelle la **migration**. Ce processus, schématisé sur la **figure 22-5**, est la cause principale du transport de matière au sein de la solution en l'absence d'agitation. La vitesse à laquelle les ions migrent vers la surface d'une électrode, ou à partir d'elle, est proportionnelle à la valeur du courant. Ce déplacement de charges augmente donc avec le potentiel. Il coopère avec la diffusion, ou lui est antagoniste, selon le signe de la charge des ions. La migration est la cause de l'attraction des anions par l'électrode positive et des cations par l'électrode négative. Dans la plupart des expériences d'électrochimie, la migration de l'analyte n'est pas souhaitable, car on veut pouvoir réduire des anions et des cations à l'électrode négative et oxyder des anions et des cations à l'électrode positive. On peut minimiser la migration de l'analyte en ayant dans la cellule une concentration élevée en un électrolyte inerte, appelé **électrolyte support**. Cet électrolyte support sert à réduire la résistance de la cellule, ce qui réduit la chute ohmique et minimise donc la variaton de potentiel dans la solution.

La convection. Les réactifs peuvent également être transportés vers une électrode, ou loin d'elle, par des moyens mécaniques. Une **convection forcée**, comme l'agitation ou le brassage, a tendance à réduire l'épaisseur de la couche de diffusion à la surface de l'électrode et diminue donc la polarisation de concentration. La **convection naturelle** résultant des différences de température et de densité contribue aussi à l'homogénéisation de la solution.

La **convection** est le transport d'ions ou de molécules dans la solution sous l'effet d'une agitation forcée, d'une vibration ou de gradients de densité.

Importance de la polarisation de concentration. Comme on l'a déjà noté, la polarisation de concentration apparaît lorsque la diffusion, la migration et la convection ne sont pas capables de transporter le réactif vers (ou loin de) la surface d'une électrode à une vitesse qui soutienne le courant requis par l'équation 22-2. À cause de cette polarisation de concentration, les potentiels à appliquer pour maintenir ce courant doivent être plus négatifs que les potentiels théoriques (voir figure 22-2). Ce même phénomène entraîne la diminution de la tension d'une cellule par rapport à la valeur prédite sur la seule base de sa tension thermodynamique et de la chute ohmique.

❮ Les variables expérimentales qui influencent le degré de polarisation de concentration pour un système donné sont
(1) le courant,
(2) la concentration en réactif,
(3) la concentration totale en électrolyte,
(4) l'agitation mécanique et
(5) l'aire de l'électrode.

La polarisation cinétique ou polarisation d'activation

Lorsqu'il y a polarisation cinétique, la valeur du courant est limitée par la vitesse d'une ou des deux réactions d'électrode, c'est-à-dire par la vitesse de transfert électronique entre les réactifs et les électrodes. Pour compenser la polarisation cinétique, il faut appliquer une tension supplémentaire, ou *surtension*, pour vaincre l'énergie d'activation liée à ce processus.

❮ Dans une cellule polarisée cinétiquement, le courant dépend de la vitesse de transfert électronique et non de la vitesse de transfert de matière.

L'importance de la polarisation cinétique varie considérablement d'une réaction à l'autre, sans qu'il soit possible d'énoncer des règles simples à valeur prédictive. La contrainte des effets cinétiques diminue si l'on augmente la température ou si l'on diminue la densité de courant. La surtension dépend également de la nature de l'électrode. Elle tend à être la plus élevée dans le cas des métaux mous, et tout particulièrement du mercure. Dans l'état actuel des connaissances, il n'est pas possible de prévoir la valeur des surtensions : on peut seulement l'estimer sur base des informations empiriques de la littérature.[3] Tout comme la chute ohmique, la surtension entraîne une diminution de la tension fournie par les cellules galvaniques par rapport à sa valeur théorique.

La **densité de courant** s'exprime en ampères par centimètre carré (A/cm^2) d'aire d'électrode.

Les surtensions associées à la formation d'hydrogène et d'oxygène peuvent souvent dépasser 1 volt, ce qui est très important, car ces réactions se rencontrent souvent en électrochimie. On portera une attention particulière à la surtension élevée de l'hydrogène sur des métaux tels que le cuivre, le zinc, le plomb et le mercure, car ces métaux et plusieurs autres peuvent être déposés par électrolyse sans interférence due au dégagement d'hydrogène. En théorie, il n'est pas possible que du zinc se dépose à partir de solutions aqueuses neutres parce que de l'hydrogène devrait se dégager à un potentiel considérablement moins négatif que celui qui est requis pour le dépôt du zinc. En fait, le zinc peut se déposer sur une électrode de cuivre sans qu'il y ait dégagement significatif d'hydrogène parce que la vitesse de formation du gaz sur le zinc et sur le cuivre est négligeable, comme en témoigne la surtension très élevée de l'hydrogène sur ces métaux.

La **polarisation cinétique** se rencontre le plus souvent quand le réactif ou le produit dans une cellule électrochimique est un gaz.

[3] Les valeurs de surtension pour plusieurs espèces gazeuses sur diverses surfaces d'électrode ont été rassemblées par J. A. Dean, *Analytical Chemistry Handbook*, Section 14, p. 14.96-14.97. New York : McGraw-Hill, 1995.

ENCADRÉ 22-1

Surtension et accumulateur au plomb

Si l'hydrogène ne présentait pas une surtension très élevée sur le plomb et son oxyde, les accumulateurs au plomb que l'on trouve dans les véhicules automobiles (**figure 22E-1**) ne pourraient pas fonctionner, à cause de la prédominance de la formation d'hydrogène à la cathode. Certains métaux présents à l'état de traces abaissent cette surtension et peuvent ainsi faciliter la formation d'hydrogène, ce qui limite la durée de vie de la batterie et ses performances. Entre deux batteries garanties respectivement pour 48 et 72 mois, la différence essentielle réside dans la concentration de ces traces métalliques dans les plaques de plomb. Lorsque la pile se décharge, la réaction globale est

$$Pb(s) + PbO_2(s) + 2HSO_4^- + 2H^+ \rightarrow 2PbSO_4(s) + 2H_2O$$

L'accumulateur au plomb se comporte en décharge comme une cellule galvanique, et en charge comme une cellule d'électrolyse. De tels dispositifs se comportant comme des cellules galvaniques ont été utilisés comme sources de tension pour des électrolyses. Ils sont supplantés dans ces applications par des alimentations électriques modernes en ligne.

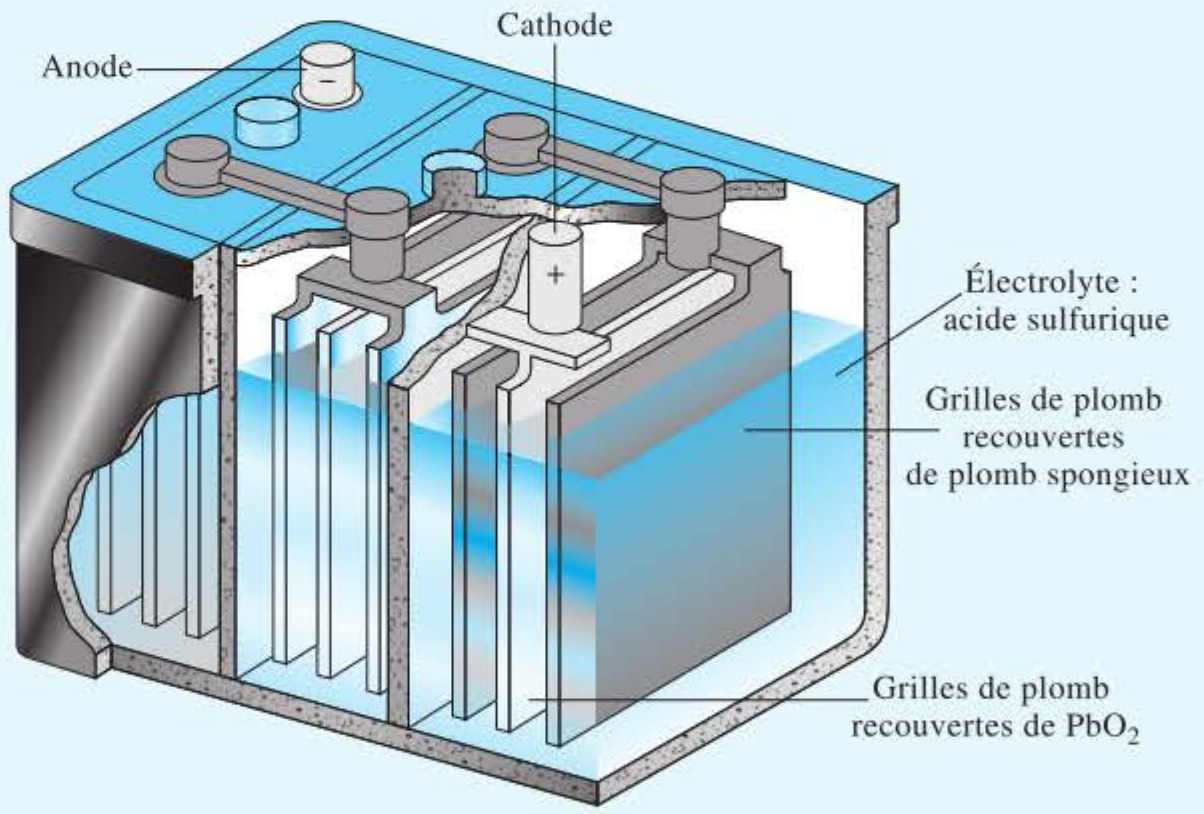


Figure 22E-1 L'accumulateur au plomb.

22B SÉLECTIVITÉ DES MÉTHODES ÉLECTROLYTIQUES

En principe, les méthodes électrolytiques offrent un moyen relativement sélectif pour séparer et doser de nombreux ions. Les conditions théoriques permettant d'effectuer une séparation donnée en l'absence de toute polarisation peuvent aisément se déduire des potentiels rédox standard des espèces en cause, comme l'illustre l'exemple 22-2.

EXEMPLE 22-2

Est-il possible, en principe, de séparer quantitativement Cu^{2+} et Pb^{2+} par électrodéposition ? Si oui, quel domaine de potentiels (vs ECS) peut-on utiliser ? On admet que l'échantillon de solution est initialement 0,1000 M en chaque ion, et que la précipitation d'un ion est quantitative lorsqu'il n'en reste en solution qu'un dix millième.

Solution

Dans l'appendice 5, on trouve

$$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s) \qquad E^0 = +0{,}337 \text{ V}$$

$$Pb^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pb(s) \qquad E^0 = -0{,}126 \text{ V}$$

En l'absence de toute contrainte cinétique, le cuivre doit se déposer avant le plomb puisque son potentiel rédox est le plus positif. On calcule d'abord le potentiel requis pour réduire la concentration de Cu^{2+} à 1/10 000 de sa valeur initiale (soit de 0,1000 M à $1{,}0 \cdot 10^{-5}$ M) en portant cette valeur dans l'équation de Nernst :

$$E = 0{,}337 - \frac{0{,}0592}{2} \log \frac{1}{1{,}00 \cdot 10^{-5}} = 0{,}189 \text{ V}$$

De même, on peut calculer le potentiel à partir duquel le plomb commence à se déposer :

$$E = -0{,}126 - \frac{0{,}0592}{2} \log \frac{1}{0{,}1000} = -0{,}156 \text{ V}$$

Par conséquent, si l'on maintient le potentiel entre + 0,189 V et – 0,156 V (vs ESH), il est théoriquement possible d'effectuer une séparation quantitative. Si l'on se réfère à l'électrode au calomel saturé, il faut tenir compte du fait que $E_{ECS} = E_{ESH} - 0{,}244$ V. Par conséquent,

$$E = +0{,}189 - 0{,}244 = -0{,}055 \text{ V (vs ECS)} \qquad \text{pour déposer Cu}$$

et

$$E = -0{,}156 - 0{,}244 = -0{,}400 \text{ V (vs ECS)} \qquad \text{pour déposer Pb}$$

Ces résultats indiquent que le potentiel imposé à la cathode doit être maintenu entre –0,055 V et –0,400 V par rapport à l'ECS pour déposer le cuivre sans déposer de plomb.

Des calculs similaires à ceux de l'exemple 22-2 permettent d'obtenir les différences de potentiel rédox standard théoriquement requises pour doser un ion sans interférence d'un autre. Ces différences sont comprises entre environ 0,04 V pour les ions trivalents et environ 0,24 V pour les ions monovalents.

Ces limites de séparation théoriques ne peuvent être atteintes qu'en maintenant le potentiel de l'électrode de travail (usuellement la cathode, sur laquelle le métal se dépose) à une valeur correcte. Toutefois, le potentiel de cette électrode ne peut être contrôlé qu'en faisant varier la tension appliquée à la cellule. D'après l'équation 22-4, cette variation n'affecte pas seulement le potentiel de la cathode, mais aussi le potentiel de l'anode, la chute ohmique et la surtension. Par conséquent, la seule manière pratique de mener à bien la séparation d'espèces dont les potentiels rédox ne diffèrent que de

quelques dixièmes de volt est de mesurer continuellement le potentiel de l'électrode de travail par rapport à une électrode de référence. La tension de la cellule doit être constamment ajustée de manière à maintenir le potentiel de l'électrode de travail à la valeur requise. Une analyse effectuée de cette manière s'appelle une **électrolyse à potentiel contrôlé** ou **électrolyse potentiostatique**. Les méthodes à potentiel contrôlé sont discutées dans les paragraphes 22C-2 et 22D-4.

22C LES MÉTHODES ÉLECTROGRAVIMÉTRIQUES

L'électrodéposition a été utilisée pendant plus d'un siècle pour doser divers métaux par voie gravimétrique. Dans la plupart des cas, le métal est déposé sur une cathode de platine tarée, et l'on détermine l'augmentation de masse. Certaines méthodes utilisent des dépôts anodiques, comme le dosage du plomb sous forme de dioxyde de plomb sur le platine ou le dosage du chlorure sous forme de chlorure d'argent sur une électrode d'argent.

Dans les **méthodes potentiostatiques**, on maintient constant le potentiel de l'électrode de travail par rapport à une électrode de référence, telle que ECS.

Il y a deux types de méthodes électrogravimétriques. Dans l'un, on n'exerce aucun contrôle du potentiel de l'électrode de travail et on maintient la tension appliquée à la cellule à une valeur plus ou moins constante, telle que l'électrolyse se termine en un temps raisonnable. L'autre type est la **méthode à potentiel contrôlé**, appelée aussi **méthode potentiostatique**.

22C-1 L'électrogravimétrie sans contrôle du potentiel

L'**électrode de travail** est l'électrode où se produit la réaction d'intérêt analytique.

Les méthodes électrolytiques où l'on n'essaie pas de contrôler le potentiel de l'électrode de travail utilisent un appareillage simple et peu coûteux, et ne demandent que peu d'attention de l'expérimentateur. Dans ces méthodes, la tension appliquée à la cellule n'est pas maintenue constante au cours de l'électrolyse.

Appareillage

Comme le montre la **figure 22-6**, le dispositif employé pour effectuer des électrodéposition analytiques sans contrôle du potentiel de cathode est constitué d'une cellule

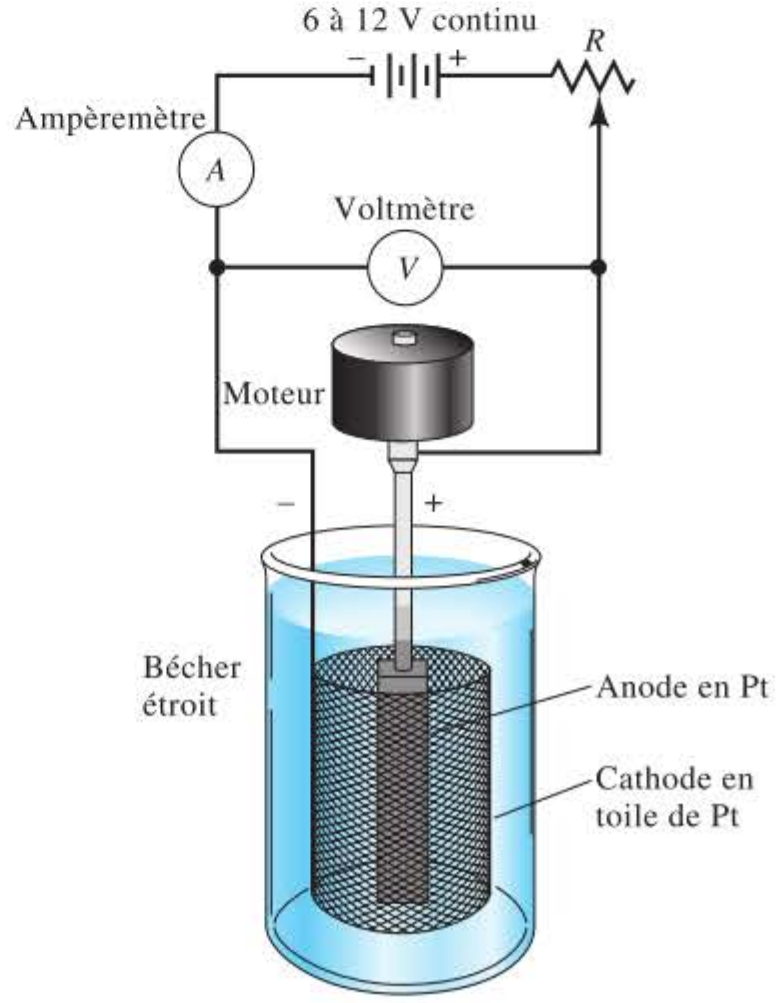


Figure 22-6 Appareillage destiné à l'électrodéposition de métaux sans contrôle du potentiel. Notez que c'est une cellule à deux électrodes.

d'électrolyse et d'un générateur de courant continu. Cette source de courant est usuellement constituée par un redresseur de courant alternatif mis en série avec un rhéostat R limitateur de courant. Un ampèremètre et un voltmètre indiquent les valeurs du courant et de la tension appliquée. On ajuste le rhéostat pour obtenir un courant de quelques dixièmes d'ampère. La résistance est maintenue à cette valeur jusqu'à ce qu'on estime que la réaction est terminée.

Cellules d'électrolyse

La figure 22-6 représente une cellule utilisée pour déposer un métal sur une électrode solide. L'électrode de travail est habituellement un cylindre de toile de platine de 2 ou 3 cm de diamètre et d'environ 6 cm de long. On utilise aussi des cathodes en toile de cuivre et de divers alliages. Comme on le voit, l'anode constitue souvent la pale d'un agitateur rotatif situé à l'intérieur de la cathode et relié à celle-ci par le circuit extérieur.

Propriétés physiques des précipités électrolytiques

Idéalement, un dépôt métallique électrolytique doit être très adhérent, dense et lisse, de manière à pouvoir être lavé, séché et pesé sans perte mécanique ni réaction avec l'atmosphère. Les bons dépôts métalliques ont un grain fin et un éclat métallique. Les précipités spongieux, pulvérulents ou friables sont généralement moins purs et adhèrent moins bien.

Les principaux facteurs qui influencent les caractéristiques physiques des dépôts sont la densité de courant, la température et la présence d'agents complexants. Habituellement, on obtient les meilleurs dépôts pour des densités de courant inférieures à 0,1 A/cm^2. Une agitation modérée améliore généralement la qualité du dépôt. Les effets de la température sont imprévisibles et doivent être déterminés empiriquement.

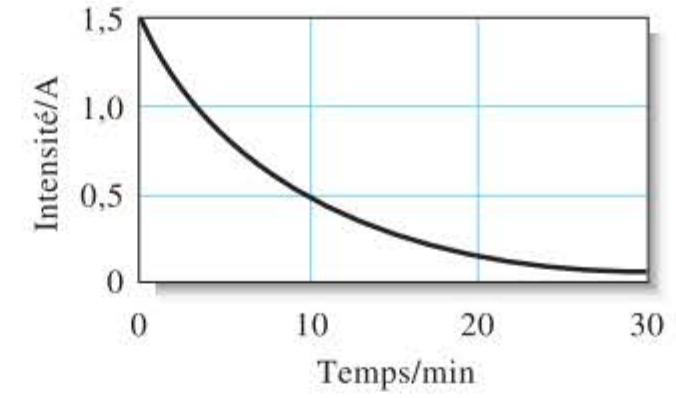
De nombreux métaux forment des dépôts plus lisses et plus adhérents lorsqu'on opère à partir de solutions dans lesquelles leurs ions ont été complexés. Les complexes avec le cyanure et l'ammoniac donnent souvent les meilleurs résultats.

Applications des méthodes électrogravimétriques

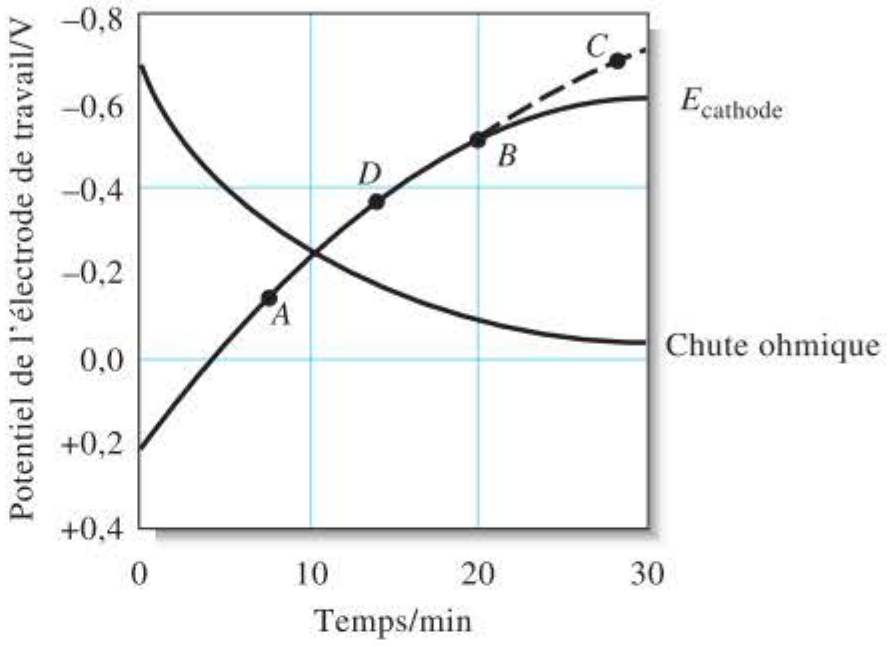
En pratique, l'électrolyse à tension d'électrode contrôlée ne s'utilise que pour séparer les cations plus facilement réductibles que l'ion H^+ ou l'ion nitrate. La raison de cette limitation se déduit de l'examen de la **figure 22-7** qui montre les variations du courant, de la chute ohmique et du potentiel de la cathode au cours d'une électrolyse menée dans la cellule de la figure 22-6. L'analyte est le cuivre(II) présent dans une solution contenant un excès d'acide sulfurique ou nitrique. Au début, le rhéostat R est ajusté de manière à ce que le potentiel appliqué à la cellule soit d'environ – 2,5 V, ce qui donne un courant d'environ – 1,5 A, comme le montre la figure 22-7a. L'électrodéposition du cuivre est complète en appliquant de telles conditions initiales.

Comme le montre la figure 22-7b, la chute ohmique diminue continuellement au cours de la progression de la réaction. Au début de l'électrolyse, le courant imposé est entièrement assuré par la réduction des ions Cu^{2+}. Vient cependant un moment où leur apport s'avère insuffisant. Le déficit ainsi créé doit être comblé par la mise en œuvre d'une autre réaction cathodique, qui ne peut être que la réduction des ions H^+ (point B). Ce processus ne survient qu'à des potentiels d'électrode plus négatifs, de sorte que la tension de cellule croît par suite de l'effet de cette polarisation. Il s'ensuit que la tension aux bornes du rhéostat décroît et que courant et chute ohmique font de même. Les ions H^+, en se réduisant, empêchent le potentiel de l'électrode de travail de dériver vers des valeurs encore plus négatives. En contrecarrant ainsi la tendance à la polarisation, ils agissent en **dépolarisants**. On dit que la cathode est dépolarisée par les ions H^+.

Un **dépolarisant** est une substance dont la réduction (ou l'oxydation) tend à stabiliser le potentiel d'une électrode de travail en limitant sa polarisation sous l'effet du courant imposé. Plus récemment, la signification du terme a évolué : un dépolarisant est simplement une substance réductible ou oxydable, indépendamment de toute condition basée sur le concept de polarisation. Le dépolarisant n'est dès lors rien d'autre qu'une substance électroactive.



(a)



(b)

Figure 22-7 Variation (a) du courant, (b) de la chute ohmique et du potentiel cathodique pendant l'électrodéposition du cuivre à potentiel de cellule non contrôlé. Le courant (a) et la chute ohmique (b) diminuent continuellement au cours du temps. Le potentiel de cathode devient plus négatif pour compenser la diminution de chute ohmique (b). Au point *B*, la cathode se dépolarise par réduction des ions hydrogène. Les métaux qui se déposent aux points *A* et *D* interfèrent avec le cuivre par codéposition. Un métal qui se dépose au point *C* ne cause pas d'interférence.

Si l'on considère à présent le comportement d'un ion métallique tel que le plomb(II) qui commence à se déposer au point *A* de la courbe de potentiel, c'est-à-dire bien avant que la réduction du cuivre ne soit terminée, cela constitue une interférence dans le dosage du cuivre. Par contre, la présence d'un ion métallique tel que le cobalt(II) qui se réduit au potentiel très négatif correspondant au point *C* de la courbe, n'est pas gênante car la dépolarisation qu'exercent les ions H^+ empêche la cathode d'atteindre ce potentiel.

La coréduction de l'hydrogène pendant l'électrolyse conduit souvent à la formation de dépôts qui adhèrent mal à l'électrode, et qui sont donc inutilisables à des fins analytiques. Le problème peut être résolu en introduisant une autre espèce qui se réduit à un potentiel moins négatif que celui de l'ion H^+, tout en n'affectant pas les propriétés physiques du dépôt. L'ion nitrate est un de ces dépolarisants. On peut aussi utiliser l'hydrazine et l'hydroxylamine.

Bien qu'elle soit limitée par son manque de sélectivité, l'électrolyse sans contrôle du potentiel d'électrode connaît plusieurs applications pratiques importantes. Le tableau 22-1 présente les principaux analytes qui sont couramment dosés par cette méthode.

22C-2 L'électrogravimétrie en régime potentiostatique

Dans la discussion suivante, on admet que l'électrode de travail est une cathode sur laquelle un analyte se dépose sous forme métallique. Cependant, les principes peuvent être étendus au cas des anodes où se forment par oxydation des dépôts non métalliques. Le dosage de Br^- par formation de AgBr et de Mn^{2+} par formation de MnO_2 sont des exemples de dépôts anodiques.

TABLEAU 22-1

Quelques applications de l'électrogravimétrie sans contrôle de potentiel

Analyte	Pesé sous forme de	Cathode	Anode	Milieu
Ag^+	Ag	Pt	Pt	Solution alcaline de CN^-
Br^-	AgBr (sur l'anode)	Pt	Ag	
Cd^{2+}	Cd	Cu sur Pt	Pt	Solution alcaline de CN^-
Cu^{2+}	Cu	Pt	Pt	Solution de H_2SO_4/HNO_3
Mn^{2+}	MnO_2 (sur l'anode)	Pt	disque de Pt	Solution de HCOOH/HCOONa
Ni^{2+}	Ni	Cu sur Pt	Pt	Solution ammoniacale
Pb^{2+}	PbO_2 (sur l'anode)	Pt	Pt	Solution de HNO_3 concentré
Zn^{2+}	Zn	Cu sur Pt	Pt	Solution acide de citrate

Appareillage

Pour séparer des espèces dont les potentiels rédox ne diffèrent que de quelques dixièmes de volt, il faut utiliser une technique plus élaborée que celle qui vient d'être décrite. En effet, si la polarisation de concentration à la cathode n'est pas contrôlée, le potentiel de cette électrode dérive au point que la coréduction des autres espèces présentes survient avant que l'analyte ne soit complètement déposé (voir figure 22-7). Il est possible d'éviter une telle dérive en utilisant un système à trois électrodes tel que celui de la **figure 22-8**.

Cet appareillage de contrôle de potentiel est constitué de deux circuits électriques indépendants qui ont en commun une électrode, l'électrode de travail, sur laquelle l'analyte se dépose. Le circuit d'électrolyse comprend une source de tension, un potentiomètre diviseur (*ACB*) qui permet d'ajuster la tension appliquée à la cellule, les électrodes auxiliaire et de travail, et un ampèremètre. Le circuit de contrôle est constitué d'une électrode de référence (usuellement une ECS), d'un voltmètre à

Figure 22-8 Électrolyseur à potentiel contrôlé. Le contact *C* est déplacé de manière à maintenir le potentiel de l'électrode de travail (mesuré par le voltmètre digital) constant par rapport à l'électrode de référence. Le courant dans le circuit de l'électrode de référence est totalement négligeable. Les potentiostats modernes sont complètement automatisés et contrôlés par ordinateur. Les électrodes sont représentées par les symboles suivants : —○ électrode de travail, → électrode de référence, —| électrode auxiliaire.

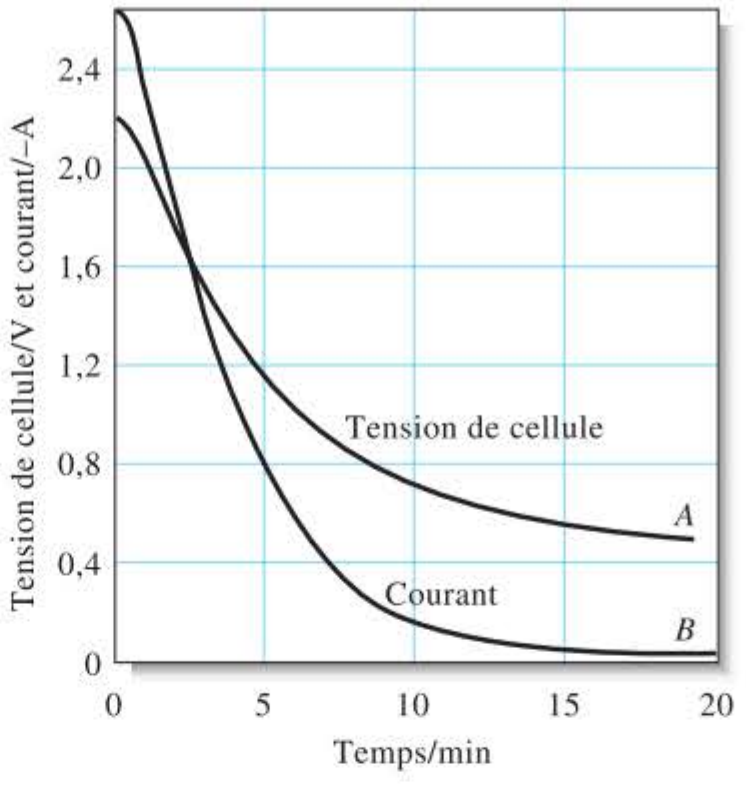


Figure 22-9 Variations du potentiel de cellule (*A*) et du courant (*B*) au cours de l'électrodéposition du cuivre à potentiel contrôlé. La cathode est maintenue à –0,36 V vs ECS pendant toute l'expérience. (Données de J. J. Lingane, *Anal. Chem. Acta*, **1948**, *2*, 584, **DOI** : 10.1016/s0003-2670(01)93842-5.)

L'**électrode auxiliaire** n'exerce aucun effet direct sur la réaction survenant à l'électrode de travail. Elle ne sert qu'à boucler le circuit électrique.

haute impédance et de l'électrode de travail. La résistance électrique du circuit de contrôle est tellement grande que le processus d'électrolyse utilise la totalité du courant mesuré par l'ampèremètre. Le circuit de contrôle règle continuellement la tension entre l'électrode de travail et l'électrode de référence et la maintient à une valeur contrôlée.

La **figure 22-9** présente les variations du courant et de la tension à appliquer à la cellule lors d'une électrolyse à potentiel contrôlé. Notez que la tension appliquée à la cellule doit être continuellement diminuée au cours de l'électrolyse. L'adaptation manuelle du potentiel est une opération fastidieuse, surtout au début. Actuellement, les électrolyses à potentiel contrôlé s'effectuent à l'aide d'appareils automatiques appelés **potentiostats**, qui maintiennent le potentiel de l'électrode de travail à une valeur constante par rapport à l'électrode de référence.

Un **potentiostat** est un appareil qui maintient le potentiel de l'électrode de travail constant par rapport à celui de l'électrode de référence.

DÉFI : Doit-on s'attendre à ce que le Pb^{2+} interfère avec l'électrolyse montrée sur la figure 22-9 ? Justifiez votre réponse.

Les cellules d'électrolyse

Les cellules d'électrolyse sont semblables à celle de la figure 22-6. On emploie souvent des béchers assez hauts et on agite mécaniquement la solution pour minimiser la polarisation de concentration. On fait souvent tourner l'anode en guise d'agitateur mécanique.

L'électrode de travail est habituellement un cylindre de toile métallique, comme le montre la figure 22-6. Les électrodes sont souvent en platine, quoiqu'on utilise parfois du cuivre, du laiton ou d'autres métaux. Certains métaux, comme le bismuth, le zinc et le gallium, ne peuvent être déposés directement sur le platine sans abîmer l'électrode de manière irréversible. Pour cette raison, on dépose une couche protectrice de cuivre sur l'électrode en platine avant d'effectuer l'électrolyse de ces métaux.

La cathode de mercure

Une cathode de mercure, telle que celle qui est représentée sur la **figure 22-10**, est particulièrement utile pour éliminer divers éléments facilement réductibles en guise d'étape préliminaire à une analyse. C'est ainsi que les ions cuivre, nickel, cobalt, argent et cadmium sont facilement séparés d'autres ions tels que l'aluminium, le titane, les métaux alcalins, les sulfates et les phosphates. Les ions H^+ ne sont réduits qu'à des potentiels très négatifs, en raison de la surtension très élevée associée à leur réaction. La plupart des métaux réductibles se dissolvent dans le

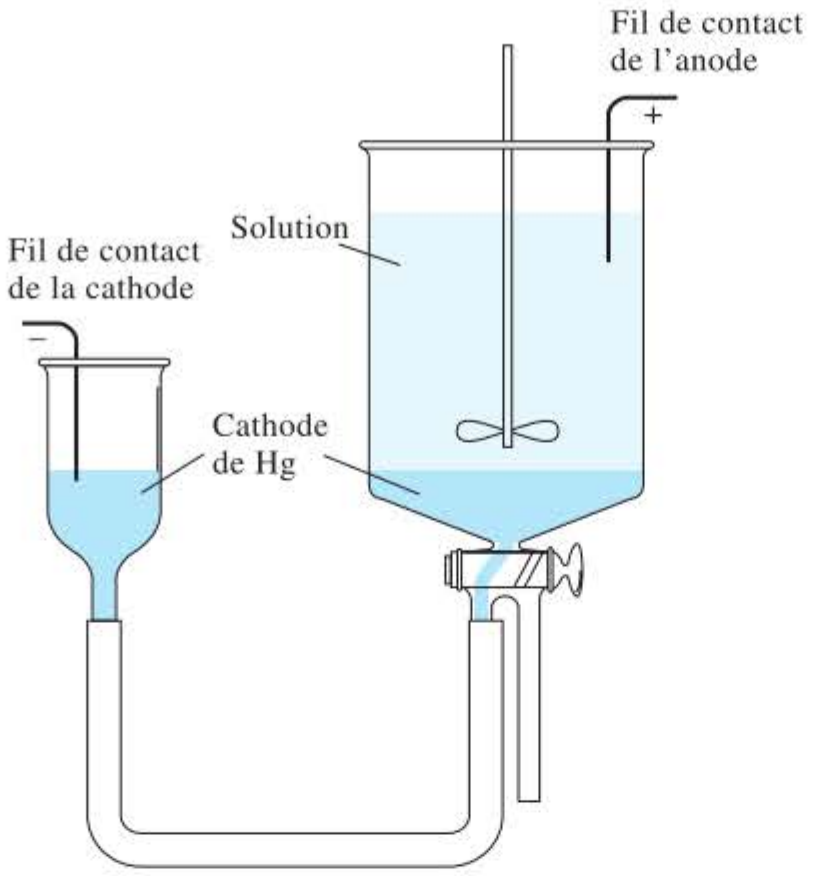


Figure 22-10 Une cathode de mercure destinée à éliminer par électrolyse des ions métalliques indésirables.

mercure pour former des amalgames qui sont importants dans plusieurs formes de voltampérométrie (voir paragraphe 23B-1). Les ions réduits ne sont pas dosés après leur séparation, le but de l'électrolyse se limitant à les éliminer de la solution d'analyte.

Applications de l'électrogravimétrie à potentiel contrôlé

La méthode potentiostatique est un outil efficace pour séparer et doser des espèces métalliques dont les potentiels standard ne diffèrent que de quelques dixièmes de volt. Par exemple, on peut doser simultanément le cuivre, le bismuth, le plomb, le cadmium, le zinc et l'étain dans des mélanges, par formation de dépôts successifs de ces métaux sur une cathode de platine que l'on pèse à chaque fois. Les trois premiers métaux sont déposés à partir de solutions pratiquement neutres contenant des ions tartrate destinés à complexer l'étain(IV) et empêcher sa réduction. Le cuivre est d'abord réduit quantitativement en maintenant le potentiel de la cathode à – 0,2 V par rapport à l'ECS. Après avoir été pesée, la cathode recouverte de cuivre est remise dans la solution, et le bismuth y est réduit à un potentiel de – 0,4 V. Le plomb est ensuite déposé quantitativement en ajustant le potentiel à – 0,6 V. Lorsque la réduction du plomb est complète, la solution est rendue très ammoniacale, et le cadmium et le zinc sont déposés successivement à – 1,2 V et – 1,5 V. Finalement, la solution est acidifiée afin de décomposer le complexe étain-tartrate par formation de l'acide tartrique non complexant. On dépose l'étain à un potentiel de – 0,65 V en utilisant une nouvelle cathode, car le zinc se redissoudrait dans ces conditions. Cette technique est surtout attrayante avec des potentiostats contrôlés par ordinateur, car elle ne demande que peu de temps pour l'analyse complète.

Le tableau 22-2 énumère quelques autres séparations qui s'effectuent par électrolyse à potentiel contrôlé. À cause de la sensibilité limitée et du temps requis pour laver, sécher et peser les électrodes, on a remplacé beaucoup de méthodes électrogravimétriques par les méthodes coulométriques que l'on présente dans le paragraphe suivant.

TABLEAU 22-2

Quelques applications de l'électrolyse potentiostatique*

Métal	Potentiel vs ECS	Électrolyte	Autres éléments qui peuvent être présents
Ag	+ 0,10	Tampon acide acétique/acétate	Cu et les métaux lourds
Cu	– 0,30	Tartrate + hydrazine + Cl^-	Bi, Sb, Pb, Sn, Ni, Cd, Zn
Bi	– 0,40	Tartrate + hydrazine + Cl^-	Cu, Pb, Zn, Sb, Cd, Sn
Sb	– 0,35	HCl + hydrazine à 70°C	Pb, Sn
Sn	– 0,60	HCl + hydroxylamine	Cd, Zn, Mn, Fe
Pb	– 0,60	Tartrate + hydrazine	Cd, Sn, Ni, Zn, Mn, Al, Fe
Cd	– 0,80	HCl + hydroxylamine	Zn
Ni	– 1,10	Tartrate ammoniacal + sulfite de sodium	Zn, Al, Fe

* Sources : H. Diehl, *Electrochemical Analysis with Graded Cathode Potential Control,* G. F. Smith Chemical Co, Columbus, OH, 1948 ; H. J. S. Sand, *Electrochemistry and Electrochemical Analysis,* Blackie and Sons, Ltd, London, Vol. II, 1940 ; J. J. Lingane and S. L. Jones, *Anal. Chem.*, **1951**, *23*, 1798, **DOI** : 10.1021/ac60060a023 ; J. J. Lingane, *Anal. Chim. Acta*, **1948**, *2*, 584, **DOI** : 10.1016/s0003-2670(01)93842-5.

22D LES MÉTHODES COULOMÉTRIQUES

Les méthodes coulométriques sont basées sur la mesure de la quantité d'électricité (la charge) nécessaire pour modifier quantitativement l'état d'oxydation de l'analyte. Les méthodes coulométriques et gravimétriques présentent le même avantage : la constante de proportionnalité entre la quantité mesurée et la masse d'analyte est tirée de constantes physiques connues avec exactitude, ce qui élimine la nécessité de recourir à des étalons. Contrairement aux méthodes gravimétriques, les techniques coulométriques sont rapides et n'exigent pas que le produit de la réaction électrochimique soit un solide pesable. Les méthodes coulométriques sont aussi exactes que les gravimétries et les volumétries conventionnelles. De plus, elles peuvent être facilement automatisées.[4]

22D-1 Détermination de la charge électrique

Le **coulomb (C)** est la quantité de charge requise pour produire 0,00111800 g d'argent métallique à partir d'ions Ag^+ 1 coulomb = 1 C = 1 ampère × seconde = 1 A · s.

La charge électrique est la base des autres grandeurs électriques, le courant, la tension et la puissance. Par définition, la charge d'un électron vaut $1{,}6022 \cdot 10^{-19}$ coulombs (C). Un débit de charge de 1 coulomb par seconde définit un courant de 1 ampère (A). Le coulomb est donc la charge transportée par un courant de 1 ampère pendant 1 seconde. La charge Q qui résulte du passage d'un courant constant de i ampères pendant t secondes vaut

$$Q = it \tag{22-6}$$

Si le courant i est variable, la charge est donnée par l'intégrale

$$Q = \int_0^t i\,dt \tag{22-7}$$

[4] Pour plus d'informations sur les méthodes coulométriques, voir J. A. Dean, *Analytical Chemistry Handbook*, p. 14.118-14.133. New York : McGraw-Hill, 1995 ; D. J. Curran, dans *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*, 2e éd, p. 739–768., P. T. Kissinger et W. R. Heineman, éds.. New York : Marcel Dekker, 1996 ; J. A. Plambeck, *Electroanalytical Chemistry,* Chapitre 12. New York : Wiley, 1982.

Le faraday (F) est la charge qui correspond à 1 mole d'électrons, soit $6{,}022 \cdot 10^{23}$ électrons. Puisque chaque électron a une charge de $1{,}6022 \cdot 10^{-19}$ C, le faraday vaut 96 485 C.

La loi de Faraday relie le nombre de moles d'analyte n_A à la charge Q

$$n_A = \frac{Q}{nF} \tag{22-8}$$

où n est le nombre de moles d'électrons dans la demi-réaction de l'analyte. Comme le montre l'exemple 22-3, on peut utiliser ces définitions pour calculer la masse d'une espèce chimique formée à une électrode par un courant de valeur connue.

L'ensemble des constantes des grandeurs fondamentales sont disponibles sur le site web du *National Institute of Standards and Technology*, à l'adresse http://physics.nist.gov/cuu/Constants/index.html. En 2010, le faraday vaut 96 485,3365 ± 0,0021 C/mol et la charge de l'électron est de 1,602 176 565 ± 0,000 000 035 · 10^{-19} C. On peut trouver une description détaillée des données et de l'analyse qui a conduit à ces valeurs à l'adresse http://physics.nist.gov/cuu/Constants/Preprints/lsa2010.pdf.

EXEMPLE 22-3

On utilise un courant constant de – 0,800 A pour déposer du cuivre à la cathode d'une cellule d'électrolyse et former de l'oxygène à l'anode. Calculez la masse en grammes de chaque produit formé en 15,2 min, en admettant qu'aucune autre réaction rédox n'est impliquée.

Solution

Les deux demi-réactions sont

$$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu(s)$$

$$2H_2O \rightarrow O_2(g) + 4H^+ + 4e^-$$

Donc 1 mol de cuivre équivaut à 2 mol d'électrons et 1 mol d'oxygène correspond à 4 mol d'électrons.

En utilisant l'équation 22-6 on obtient

$$Q = 0{,}800 \text{ A} \times 15{,}2 \text{ min} \times 60 \text{ s/min} = 729{,}6 \text{ A} \cdot \text{s} = 729{,}6 \text{ C}$$

On peut trouver le nombre de moles de Cu et de O_2 à partir de l'équation 22-8 :

$$n_{Cu} = \frac{729{,}6 \text{ C}}{2 \text{ mol e}^- / \text{mol Cu} \times 96\,485 \text{ C} / \text{mol e}^-} = 3{,}781 \cdot 10^{-3} \text{ mol Cu}$$

$$n_{O_2} = \frac{729{,}6 \text{ C}}{4 \text{ mol e}^- / \text{mol O}_2 \times 96\,485 \text{ C} / \text{mol e}^-} = 1{,}890 \cdot 10^{-3} \text{ mol O}_2$$

Les masses de Cu et de O_2 sont données par

$$\text{masse de Cu} = 3{,}781 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \times \frac{63{,}55 \text{ g Cu}}{\text{mol}} = 0{,}240 \text{ g Cu}$$

$$\text{masse de O}_2 = 1{,}890 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \times \frac{32{,}00 \text{ g O}_2}{\text{mol}} = 0{,}0605 \text{ g O}_2$$

Public Domain

Michael Faraday (1791–1867) fut l'un des plus grands parmi les chimistes et les physiciens de son temps. Les lois de l'électrolyse qu'il a formulées sont l'une de ses plus importantes découvertes. Faraday, homme simple, peu attiré par l'abstraction mathématique, fut un expérimentateur extraordinaire, un excellent enseignant et un conférencier passionnant. C'est pour lui rendre hommage que la charge d'une mole d'électrons porte son nom.

22D-2 Caractérisation des méthodes coulométriques

On a développé deux méthodes qui sont basées sur la mesure de la quantité de charge : la **coulométrie potentiostatique (à potentiel contrôlé)** et la **coulométrie à intensité constante,** ou **titrimétrie coulométrique**. La méthode potentiostatique s'effectue comme les méthodes gravimétriques à potentiel contrôlé, en maintenant le potentiel

La **coulométrie à intensité constante** est également appelée **titrimétrie coulométrique**.

de l'électrode de travail constant par rapport à une électrode de référence durant toute l'électrolyse. Cependant, en coulométrie potentiostatique, on enregistre le courant d'électrolyse en fonction du temps, ce qui donne une courbe semblable à la courbe *B* de la figure 22-9. On intègre la courbe courant-temps (voir équation 22-7) afin d'obtenir la charge et, d'après la loi de Faraday, la quantité d'analyte (voir équation 22-8).

L'électron est le réactif du titrage coulométrique.

Les titrages coulométriques sont similaires aux autres méthodes titrimétriques qui sont toutes basées sur la mesure de la capacité de l'analyte à se combiner avec un réactif étalon. Dans la procédure coulométrique, le réactif est constitué d'électrons et l'addition de solution étalon correspond à un courant constant d'intensité connue. On ajoute des électrons à l'analyte (par l'intermédiaire du courant continu) ou à une espèce intermédiaire qui réagit avec l'analyte jusqu'à atteindre un point de fin de titrage. À ce moment précis, on interrompt l'électrolyse. La quantité d'analyte est déterminée à partir de l'intensité du courant et du temps requis pour effectuer le titrage. L'intensité du courant est analogue à la molarité d'une solution étalon et le temps est analogue au volume utilisé en titrimétrie conventionnelle.

22D-3 Rendement du courant

La **masse équivalente** d'une substance impliquée dans une réaction d'oxydoréduction est égale à la masse molaire de la substance divisée par le nombre d'électrons qu'elle donne ou qu'elle accepte. Ainsi, dans les deux demi-réactions de l'exemple 22-3, un équivalent correspond à ½ mole de Cu ou ¼ mole de O_2.

Une condition fondamentale commune à toutes les méthodes coulométriques est une efficacité du courant de 100% ; en d'autres termes, chaque faraday d'électricité doit entraîner la modification chimique d'un équivalent d'analyte. Notez qu'on peut obtenir 100% d'efficacité du courant sans que l'analyte participe lui-même au transfert d'électrons à une électrode. Par exemple, on dose facilement les ions chlorure par coulométrie potentiostatique ou par titrage coulométrique en produisant des ions argent à une anode du même métal. Ces ions réagissent ensuite avec l'analyte pour former un dépôt de chlorure d'argent. La quantité d'électricité requise pour amener tout le chlorure sous forme de chlorure d'argent sert de paramètre analytique. Dans cet exemple, on atteint 100% d'efficacité parce que le nombre de moles d'électrons est exactement égal au nombre de moles d'ions chlorure présentes dans l'échantillon, bien que ces ions ne réagissent pas directement à la surface de l'électrode.

22D-4 La coulométrie à potentiel contrôlé

Dans la coulométrie à potentiel contrôlé, le potentiel de l'électrode de travail est maintenu à une valeur constante telle que seul l'analyte contribue au transfert de charges à travers l'interface électrode-solution. La charge requise pour transformer l'analyte en son produit de réaction est alors déterminée en enregistrant et en intégrant la courbe courant-temps pendant l'électrolyse.

Appareillage

L'appareillage de la coulométrie potentiostatique est constitué d'une cellule d'électrolyse, d'un potentiostat et d'un appareil qui mesure la charge consommée par l'analyte.

Cellules. La **figure 22-11** montre deux types de cellules utilisées en coulométrie potentiostatique. La première, figure 22-11a, est constituée d'une électrode de travail en toile de platine, d'une électrode auxiliaire en fil de platine et d'une électrode de référence au calomel saturé. L'électrode auxiliaire est séparée de la solution d'analyte par une jonction électrolytique qui contient usuellement le même électrolyte que la solution analysée. Cette jonction empêche que les produits de réaction formés à l'électrode auxiliaire ne diffusent dans la solution d'analyte et n'y causent des interférences. Ainsi, de l'hydrogène gazeux se forme souvent à une électrode auxiliaire cathodique. Si ce gaz n'est pas isolé physiquement de la solution d'analyte par la jonction, il peut s'oxyder à l'anode de travail ou réagir directement avec certains analytes.

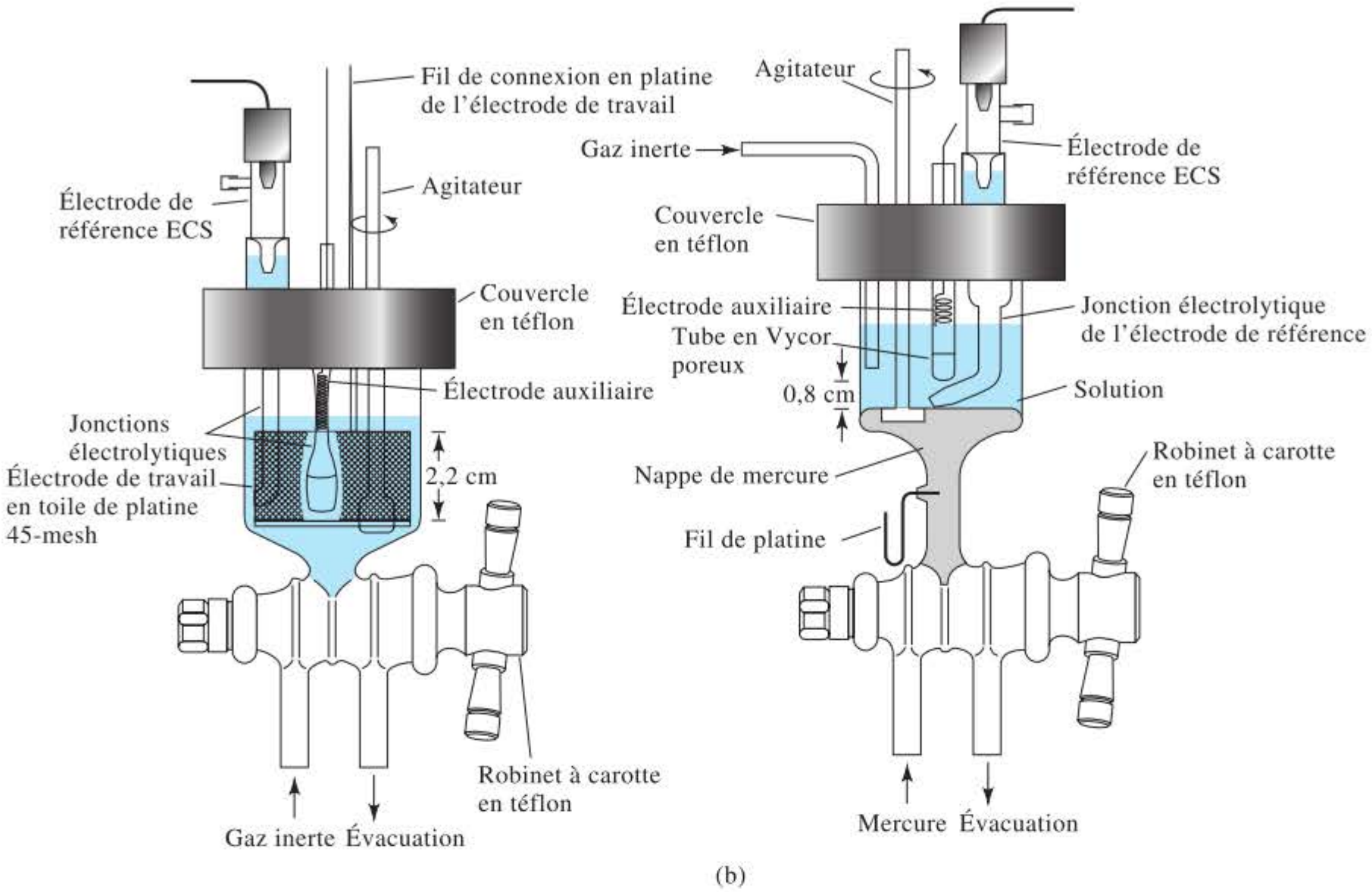


Figure 22-11 Cellules d'électrolyse utilisées en coulométrie potentiostatique. Électrodes de travail : (a) toile de platine, (b) nappe de mercure. (Reproduit avec l'autorisation de J. E. Harrar et C. L. Pomernacki, *Anal Chem.,* **1973**, *45*, 57, **DOI** : 10.1021/ac60323a003. Copyright 1973 *American Chemical Society*.)

Le second type de cellule, représenté sur la figure 22-11b, utilise une nappe de mercure. Une cathode de mercure est particulièrement utile pour éliminer divers éléments aisément réductibles lors de l'étape préliminaire d'une analyse. Toutefois, elle est également très utilisée pour le dosage coulométrique de plusieurs cations qui forment des métaux solubles dans le mercure. Dans ces applications, on n'observe pratiquement aucun dégagement d'hydrogène, même à des potentiels très négatifs, à cause de l'importance de la surtension de l'hydrogène sur le mercure. Une cellule coulométrique telle que celle qui est représentée sur la figure 22-11b s'utilise également pour le dosage coulométrique de certains types de composés organiques.

Potentiostats et coulomètres. En coulométrie à potentiel contrôlé, on emploie un potentiostat de conception semblable à celui qui est représenté sur la figure 22-8. Toutefois, ce potentiostat est généralement automatisé et équipé d'un ordinateur ou d'un intégrateur de courant électronique qui affiche la charge en coulombs nécessaire pour que la réaction soit complète, comme le montre la **figure 22-12**.

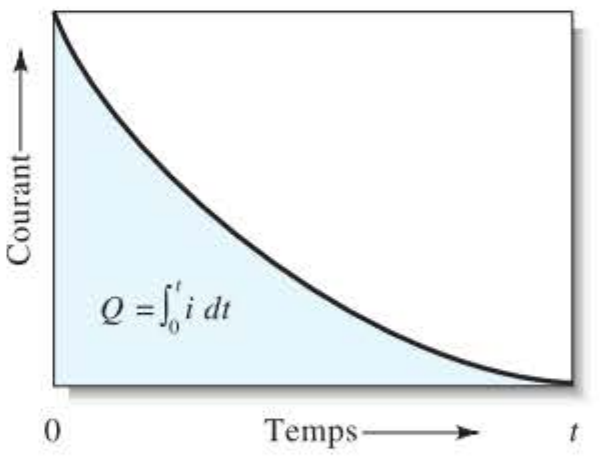


Figure 22-12 Si le courant varie au cours du temps, la charge Q accumulée jusqu'au temps t est représentée par l'aire bleutée sous la courbe courant-temps.

EXEMPLE 22-4

Le fer(III) contenu dans un échantillon de 0,8202 g a été dosé par réduction coulométrique en fer(II) à une électrode de platine. Calculez le pourcentage de $Fe_2(SO_4)_3$ (399,88 g/mol) dans l'échantillon s'il a fallu 103,2775 C pour effectuer la réduction.

Solution

Puisque 1 mole de $Fe_2(SO_4)_3$ consomme 2 moles d'électrons, on peut écrire d'après l'équation 22-8

$$n_{Fe_2(SO_4)_3} = \frac{103,2775\ \cancel{C}}{2\ \cancel{\text{mol e}^-}/\text{mol Fe}_2(SO_4)_3 \times 96\,485\ \cancel{C}/\cancel{\text{mol e}^-}}$$

$$= 5,3520 \cdot 10^{-4}\ \text{mol Fe}_2(SO_4)_3$$

$$\text{masse Fe}_2(SO_4)_3 = 5,3520 \cdot 10^{-4}\ \cancel{\text{mol Fe}_2(SO_4)_3} \times \frac{399,88\ \text{g Fe}_2(SO_4)_3}{\cancel{\text{mol Fe}_2(SO_4)_3}}$$

$$= 0,21401\ \text{g Fe}_2(SO_4)_3$$

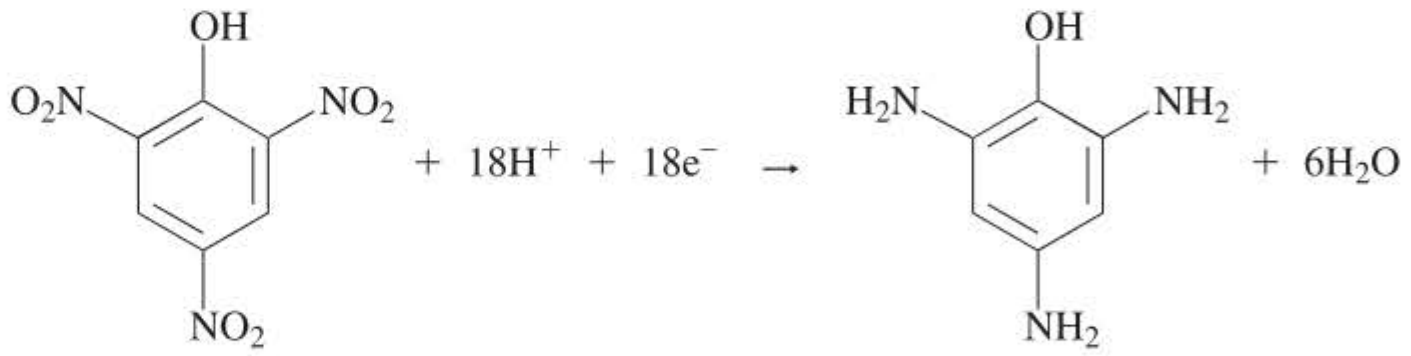
$$\%\ \text{de Fe}_2(SO_4)_3 = \frac{0,21401\ \text{g Fe}_2(SO_4)_3}{0,8202\ \text{g échantillon}} \times 100\% = 26,09\%$$

Applications de la coulométrie à potentiel contrôlé

La méthode coulométrique à potentiel contrôlé est applicable au dosage de plus de 55 éléments dans des composés inorganiques.[5] Le mercure est une cathode très répandue sur laquelle on a décrit le dépôt de plus de 25 métaux. La méthode est très employée dans le domaine de l'énergie nucléaire pour doser l'uranium et le plutonium avec peu d'interférences.

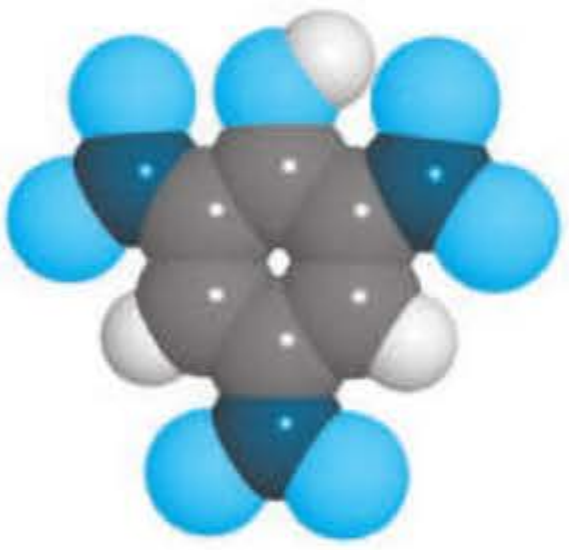
Les méthodes coulométriques à potentiel contrôlé permettent également le dosage (et la synthèse) électrolytique de composés organiques. Par exemple, l'acide trichloracétique et l'acide picrique sont réduits quantitativement à une cathode de mercure dont le potentiel est contrôlé de manière appropriée :

$$Cl_3CCOO^- + H^+ + 2e^- \rightarrow Cl_2HCCOO^- + Cl^-$$



Acide picrique

Les mesures coulométriques permettent de doser ces composés avec une erreur relative de quelques dixièmes de pour-cent.



Modèle moléculaire de l'acide picrique. L'acide picrique (trinito-2,4,6-phénol) est apparenté au trinitrotoluène (TNT). C'est un composé explosif qui a des applications militaires. L'acide picrique a aussi été utilisé comme colorant jaune, comme agent tinctorial et comme antiseptique.

Résumé de la feuille de calcul Dans la première expérience du chapitre 11 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*, 2e éd., on étudie des méthodes numériques d'intégration utilisées pour déterminer la charge nécessaire pour électrolyser un réactif lors d'un dosage coulométrique à potentiel contrôlé. On utilise une méthode trapézoïdale et une méthode basée sur la règle de Simpson. À partir de la charge, on utilise la loi de Faraday pour déterminer la quantité d'analyte.

[5] Pour un résumé des applications, voir J. A. Dean, *Analytical Chemistry Handbook*, p. 14.119-14.123. New York : McGraw-Hill, 1995 ; A. J. Bard et L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, 2e éd, New York : Wiley, 2001, p. 427-431.

22D-5 Les titrages coulométriques[6]

Les titrages coulométriques s'effectuent à l'aide d'un générateur de courant constant appelé **ampérostat** ou **galvanostat** qui détecte les éventuelles variations de courant et y répond en modifiant la tension appliquée à la cellule pour que le courant soit ramené à sa valeur nominale. En raison de l'appauvrissement local en analyte, on ne peut maintenir le courant à 100% de rendement qu'en ajoutant un grand excès d'un réactif auxiliaire qui est réduit (ou oxydé) à l'électrode pour donner un produit qui réagit instantanément avec l'analyte. À titre d'exemple, on considère le titrage coulométrique du fer(II) à une anode de platine. Au début du titrage, la seule réaction anodique est

Les générateurs de courant constant sont appelés des **ampérostats** ou **galvanostats**.

Les réactifs auxiliaires jouent un rôle essentiel dans les titrages coulométriques.

$$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^-$$

Toutefois, au fur et à mesure de la diminution de la concentration en fer(II), la nécessité de maintenir un courant constant entraîne l'augmentation du potentiel appliqué à l'électrode de travail jusqu'à un point où la décomposition de l'eau s'impose comme processus simultané :

$$2H_2O \rightarrow O_2(g) + 4H^+ + 4e^-$$

La quantité d'électricité requise pour terminer l'oxydation du fer(II) est donc supérieure à la valeur théorique, et l'efficacité du courant est inférieure à 100%. On évite cette perte d'efficacité du courant en introduisant au début un excès indéterminé de cérium(III), dont l'oxydation procède à un potentiel inférieur à celui de l'eau :

$$Ce^{3+} \rightarrow Ce^{4+} + e^-$$

Sous agitation, le cérium(IV) ainsi formé est rapidement transporté de la surface de l'électrode jusqu'au cœur de la solution où il oxyde une quantité équivalente de fer(II) :

$$Ce^{4+} + Fe^{2+} \rightarrow Ce^{3+} + Fe^{3+}$$

Au total, l'oxydation électrochimique du fer(II) se produit avec une efficacité de 100%, bien que seule une fraction de cette espèce soit *directement* oxydée à la surface de l'électrode.

Détection du point de fin de titrage

Tout comme leurs équivalents volumétriques, les titrages coulométriques requièrent que l'on puisse déterminer la fin de la réaction entre l'analyte et le réactif. En général, les points de fin de titrage décrits dans les chapitres sur les méthodes volumétriques s'appliquent également aux titrages coulométriques. Ainsi, pour le titrage du fer(II) qui vient d'être décrit, on peut soit utiliser un indicateur d'oxydo-réduction tel que la phénanthroline-1,10, soit déterminer le point de fin de titrage par potentiométrie. Dans les titrateurs de Karl Fischer, on utilise des points de fin de titrage potentiométriques ou ampérométriques (voir paragraphe 23C-4). Quelques titrages coulométriques utilisent un point de fin de titrage photométrique (voir paragraphe 26A-4).

---

[6]Pour plus de détails sur cette technique, voir D. J. Curran, dans *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*, 2e éd., p. 750-768, P. T. Kissinger et W. R. Heineman, éds., New York : Marcel Dekker, 1996.

Appareillage

Comme le montre la **figure 22-13**, l'appareillage utilisé pour un titrage coulométrique comprend une source de courant constant, une cellule de titrage, un interrupteur, un chronomètre et un dispositif de contrôle du courant. L'utilisation d'un interrupteur à double circuit permet de synchroniser la phase d'électrolyse avec la marche d'un chronomètre. Ce dernier sera de préférence digital, de manière à éviter les erreurs dues à l'inertie de démarrage et d'arrêt des instruments électromécaniques. En position 1, l'interrupteur met simultanément en route le chronomètre et l'imposition du courant. En position 2, le chronomètre est arrêté alors que le courant généré passe par la résistance R_D qui a une valeur similaire à celle de la cellule. En fin d'électrolyse, R_D reste sous tension, via le plot 2, de manière à éviter les dérives thermiques.

Sources de courant. La source de courant usuelle pour un titrage coulométrique est un **galvanostat**, un dispositif à régulation entièrement électronique, capable de maintenir un courant constant allant jusqu'à plus de 200 mA et dont la valeur est strictement indépendante de la tension développée par la cellule de titrage. On mesure très exactement la durée de l'électrolyse à l'aide d'un chronomètre digital ou d'un système d'horlogerie contrôlé par ordinateur.

Cellules pour les titrages coulométriques. La **figure 22-14** représente une cellule de titrage coulométrique qui comprend une électrode de travail où le réactif est produit et une électrode auxiliaire. L'électrode de travail où des réactifs sont produits in situ est aussi appelée électrode génératrice. C'est généralement une feuille, une spirale ou un cylindre en toile de platine dont l'aire est relativement grande afin de minimiser les effets de polarisation. L'électrode auxiliaire est habituellement isolée du milieu réactionnel par un disque en verre fritté ou un autre matériau poreux afin d'éviter toute interférence avec les produits qui y sont formés. Par exemple, il se forme parfois de l'hydrogène à cette électrode.

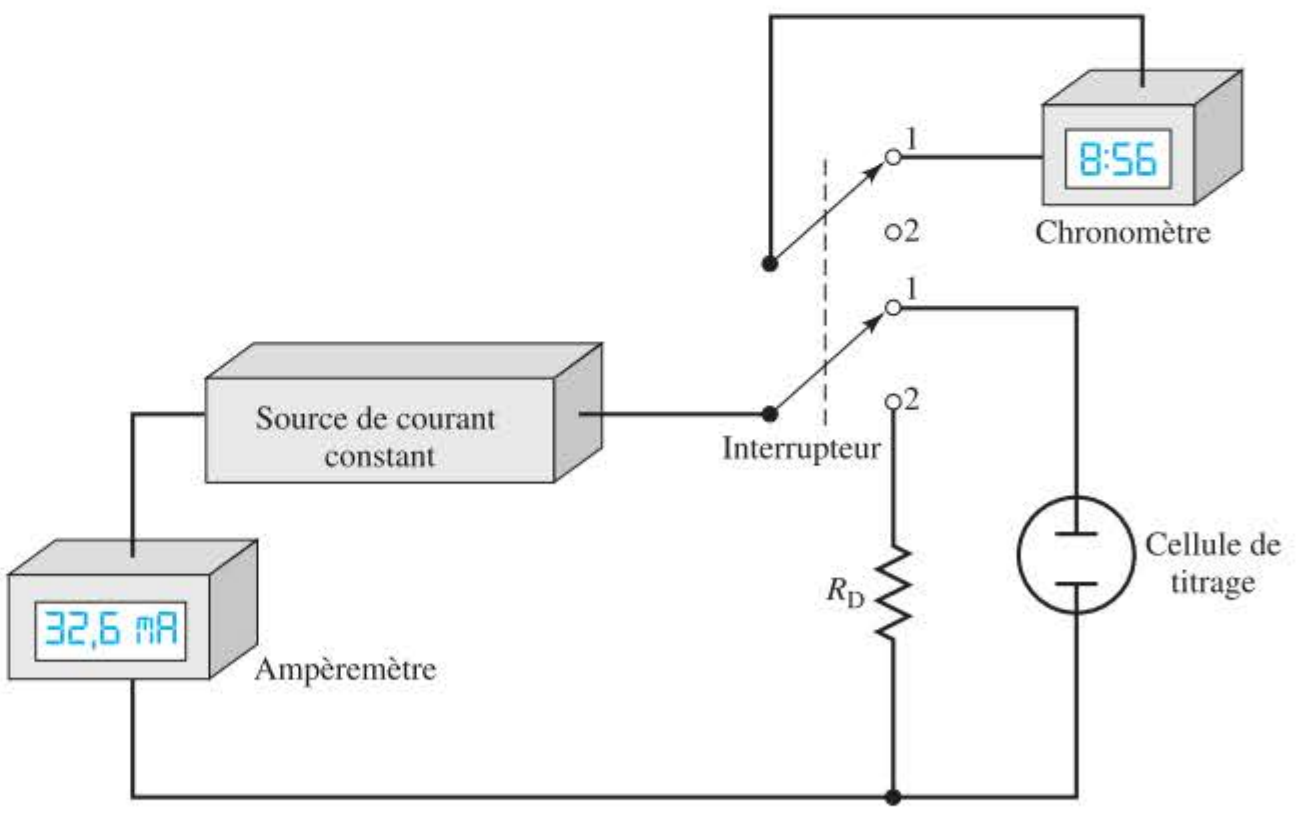


Figure 22-13 Schéma d'un appareil de titrage coulométrique. Les titrateurs coulométriques commerciaux sont totalement électroniques et généralement contrôlés par ordinateur.

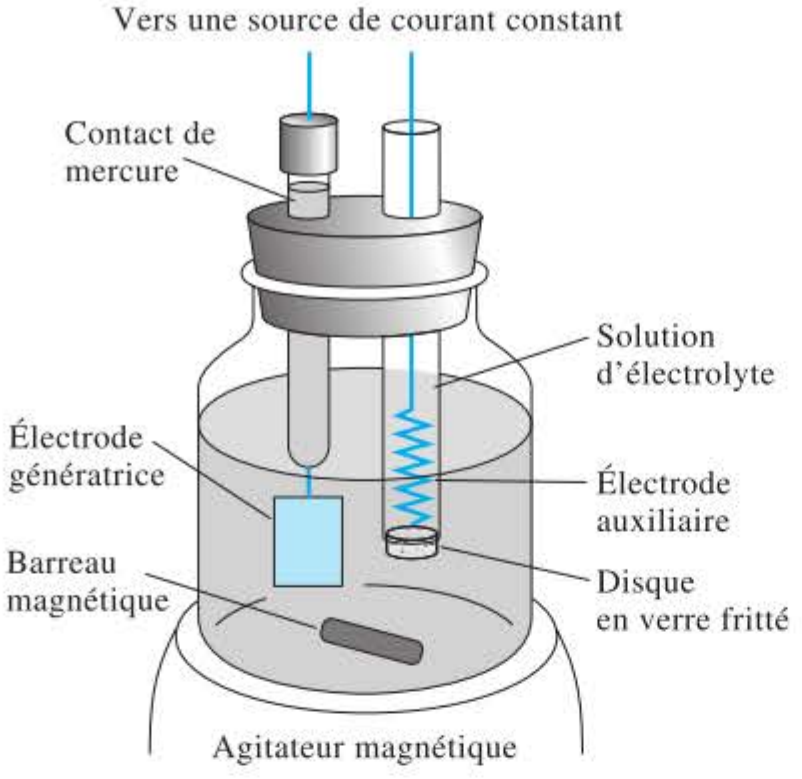


Figure 22-14 Une cellule de titrage coulométrique.

Au lieu d'isoler l'électrode auxiliaire, on peut générer le réactif à l'extérieur de la cellule avec un dispositif semblable à celui de la **figure 22-15**. Ce dispositif est conçu de telle façon que le flux d'électrolyte continue quelque temps après l'interruption du courant, de manière à amener tout le réactif formé dans le récipient de titrage. Notez que cet appareil produit des ions H^+ et OH^- selon la branche utilisée. Des électrolyseurs analogues permettent de générer d'autres réactifs, notamment l'iode qui est produit par oxydation anodique de l'iodure.

Comparaison entre titrages coulométriques et titrages conventionnels

Les différentes parties du titrateur de la figure 22-13 ont leurs équivalents dans l'appareillage et les réactifs requis pour un titrage volumétrique. La source de courant constant d'intensité connue joue le même rôle que la solution étalon. Le chronomètre électronique et l'interrupteur correspondent respectivement à la burette et à son robinet. Lors d'un titrage coulométrique, on fait passer le courant dans la cellule pendant des intervalles de temps qui, relativement longs au début, sont de plus en plus écourtés à mesure que l'on s'approche de l'équivalence chimique. Notez que cette procédure est analogue à la manière d'utiliser une burette dans un titrage conventionnel.

Le titrage coulométrique offre plusieurs avantages significatifs sur la volumétrie conventionnelle. Le plus important est l'élimination des problèmes associés à la préparation, à l'étalonnage et à la conservation des solutions étalons. Cet avantage est

Les méthodes coulométriques sont aussi exactes et précises que les méthodes volumétriques comparables. Lorsqu'elles ne sont pas limitées par la détection du point de fin de titrage, elles peuvent être plus exactes et plus précises, surtout pour de petites quantités.

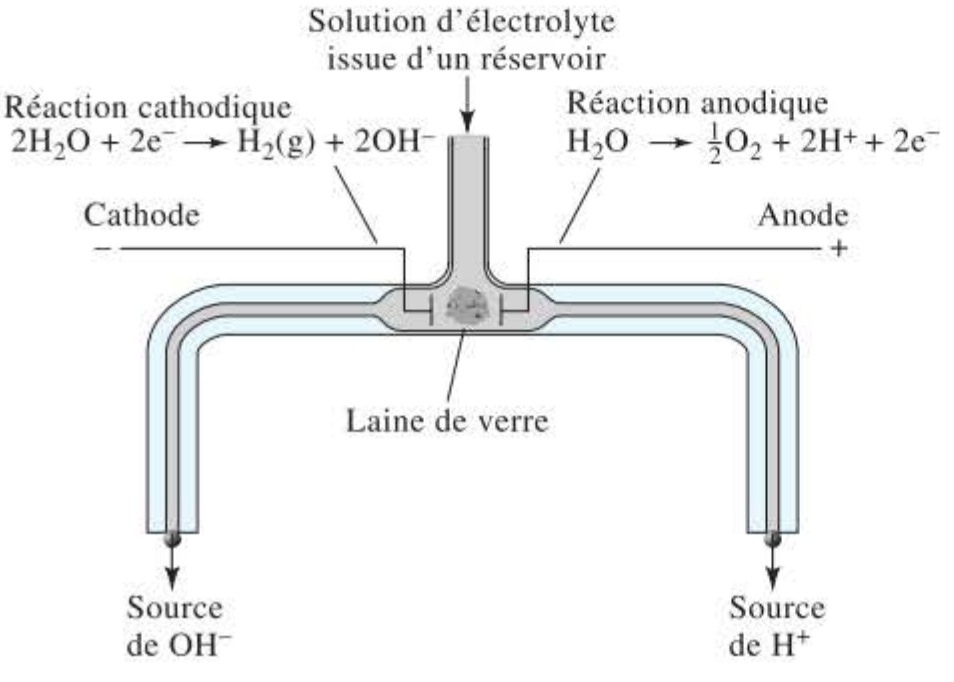


Figure 22-15 Une cellule assurant la formation coulométrique externe d'acide et de base.

particulièrement significatif avec des réactifs tels que le chlore, le brome et l'ion titane(III) dont l'instabilité marquée en solution aqueuse limite sérieusement l'emploi comme réactifs volumétriques. Par contre, leur utilisation en coulométrie est très aisée car ils sont consommés dès leur formation par électrolyse.

Les méthodes coulométriques sont aussi parfaitement adaptées au titrage de faibles quantités d'analyte, car on peut aisément produire très exactement des quantités minimes de réactif par un choix adéquat de la valeur du courant. En volumétrie, il est peu pratique et souvent peu exact d'utiliser des solutions très diluées et des volumes très petits.

Un autre avantage de la méthode coulométrique est qu'une seule source de courant constant peut fournir des réactifs utilisables pour des titrages par précipitation, par complexation, par neutralisation ou par oxydoréduction (voir tableau 22-3). Enfin, la coulométrie s'automatise plus facilement car il est beaucoup plus simple de contrôler un courant qu'un écoulement de liquide.

Les mesures courant-temps requises par un titrage coulométrique sont intrinsèquement aussi exactes, sinon plus exactes, que les mesures volume-molarité correspondantes d'une méthode volumétrique conventionnelle, surtout si l'on met en jeu de petites quantités de réactif. Lorsque l'exactitude d'un titrage est limitée par la sensibilité du point de fin de titrage, les deux méthodes sont comparables.

Applications des titrages coulométriques

On a développé des titrages coulométriques pour tous les types de réactions volumétriques.[7] Quelques applications sont décrites dans ce paragraphe.

Titrages acido-basiques. L'ion OH^- peut être formé à la surface d'une cathode de platine immergée dans une solution contenant l'acide à doser :

$$2H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^- + H_2(g)$$

L'anode de platine doit être isolée par un diaphragme afin d'éliminer la possibilité d'interférence des ions H^+ produits par oxydation anodique de l'eau. Une alternative valable consiste à remplacer l'anode de platine par un fil d'argent, à condition d'ajouter des ions chlorure ou bromure à la solution d'analyte. La réaction anodique devient alors

$$Ag(s) + Br^- \rightarrow AgBr(s) + e^-$$

Le bromure d'argent n'interfère pas avec la réaction acido-basique.

Les titrages coulométriques d'acides sont beaucoup moins sensibles à l'erreur de carbonatation décrite dans les méthodes volumétriques (voir paragraphe 16A-3). Pour éviter ce type d'erreur, il suffit de chasser le dioxyde de carbone de la solution par ébullition ou par barbotage d'un gaz inerte tel que l'azote.

Les ions H^+ formés à la surface d'une anode de platine peuvent être utilisés pour le titrage coulométrique de bases fortes ou faibles :

$$2H_2O \rightarrow O_2(g) + 4H^+ + 4e^-$$

Dans ce cas, la cathode doit être isolée de la solution d'analyte pour empêcher l'interférence de l'ion OH^-.

---

[7] Pour un résumé des applications, voir J. A. Dean, *Analytical Chemistry Handbook*, p. 14.127-14.133. New York : McGraw-Hill, 1995.

TABLEAU 22-3

Principaux titrages coulométriques impliquant des réactions acido-basiques, de précipitation et de complexation

Espèce dosée	Réaction à l'électrode génératrice	Réaction analytique secondaire
Acides	$2H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^- + H_2(g)$	$OH^- + H^+ \rightarrow H_2O$
Bases	$H_2O \rightarrow \frac{1}{2}O_2(g) + 2H^+ + 2e^-$	$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$
Cl^-, Br^-, I^-	$Ag \rightarrow Ag^+ + e^-$	$Ag^+ + X^- \rightarrow AgX(s)$
Mercaptans (RSH)	$Ag \rightarrow Ag^+ + e^-$	$Ag^+ + RSH \rightarrow AgSR(s) + H^+$
Cl^-, Br^-, I^-	$2Hg \rightarrow Hg_2^{2+} + 2e^-$	$Hg_2^{2+} + 2X^- \rightarrow Hg_2X_2(s)$
Zn^{2+}	$Fe(CN)_6^{3-} + e^- \rightarrow Fe(CN)_6^{4-}$	$3Zn^{2+} + 2K^+ + 2Fe(CN)_6^{4-} \rightarrow K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2(s)$
Ca^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+}	Voir équation 22-9.	$HY^{3-} + Ca^{2+} \rightarrow CaY^{2-} + H^+$, etc.

Réactions de précipitation et de complexation. Les titrages coulométriques par l'EDTA s'effectuent par réduction du chélate EDTA ammine mercure(II) à une cathode de mercure :

$$HgNH_3Y^{2-} + NH_4^+ + 2e^- \rightarrow Hg(l) + 2NH_3 + HY^{3-} \qquad (22\text{-}9)$$

Comme le chélate de mercure est plus stable que les complexes correspondants de cations tels que calcium, zinc, plomb ou cuivre, la complexation de ces ions ne se produit qu'après la libération du ligand par la réduction électrochimique du complexe mercurique.

Comme le montre le **tableau 22-3**, on peut générer plusieurs réactifs précipitants par coulométrie. Le plus utilisé est l'ion argent que l'on génère à l'anode d'argent, comme l'illustre l'encadré 22-2.

Titrages d'oxydoréduction. On a développé des titrages coulométriques pour presque tous les titrages rédox. Le **tableau 22-4** donne une liste de réactifs rédox que l'on peut générer par coulométrie. Par exemple, la formation coulométrique du brome

ENCADRÉ 22-2

Titrage coulométrique du chlorure dans les fluides biologiques

La méthode de référence adoptée pour doser les chlorures dans le sérum sanguin, le plasma sanguin, l'urine, la sueur et d'autres fluides corporels est la méthode de titrage coulométrique.[8] Dans cette technique, des ions argent sont générés par coulométrie et réagissent avec des ions chlorure pour former du chlorure d'argent insoluble. Le point de fin de titrage se détecte généralement par ampérométrie (voir paragraphe 23C-4) lorsqu'une brusque augmentation de courant s'observe lors de la formation d'un léger excès d'Ag^+. En principe, en appliquant la loi de Faraday, on peut obtenir la quantité absolue d'Ag^+ nécessaire à la réaction quantitative avec Cl^-. En pratique, on utilise un étalonnage. On mesure d'abord le temps $t_é$ nécessaire au titrage d'une solution étalon de chlorure contenant une quantité connue de chlorure $(n_{Cl^-})_é$ en utilisant un courant constant i. On utilise ensuite le même courant constant pour titrer la solution inconnue et on mesure le temps t_i. La quantité de chlorure dans la solution inconnue $(n_{Cl^-})_i$ s'obtient comme suit :

$$(n_{Cl^-})_i = \frac{t_i}{t_é} \times (n_{Cl^-})_é$$

DÉFI : Dérivez l'équation qui donne le nombre de moles d'ions chlorure dans la solution inconnue que l'on utilise dans l'encadré 22-2. Commencez par la loi de Faraday.

[8] L. A. Kaplan et A. J. Pesce, *Clinical Chemistry: Theory, Analysis, and Correlation*, St. Louis : C. V. Mosby, 1984, p. 1060.

Figure 22E-2 Chloruremètre digital commercial. On utilise ce titrateur coulométrique pour doser les ions chlorure dans des échantillons cliniques (sérum, urine, sueur) ainsi que dans des échantillons alimentaires et environnementaux. Le point de fin de titrage est détecté par une paire d'électrodes qui mesurent la conductance de la solution (Document de Wescor, GMBH, Berlin).

Si les volumes de la solution étalon et de la solution inconnue sont les mêmes, on peut remplacer dans cette équation les nombres de moles par les concentrations. La **figure 22E-2** montre un titrateur coulométrique commercial appelé chloruremètre.

Comme autres méthodes usuelles pour doser le chlorure, on a les électrodes sélectives (voir paragraphe 21-D), les titrages photométriques (voir paragraphe 26A-4) et la spectrométrie de masse à dilution isotopique.

est à la base d'un grand nombre de méthodes dérivées. Notez également l'existence de réactifs que l'on ne rencontre pas en volumétrie conventionnelle en raison de leur instabilité en solution, comme l'argent(II), le manganèse(III) et le complexe chloré du cuivre(I).

TABLEAU 22-4

Principaux titrages coulométriques impliquant des réactions d'oxydoréduction

Réactif	Réaction à l'électrode génératrice	Substance dosée
Br_2	$2Br^- \rightarrow Br_2 + 2e^-$	As(III), Sb(III), U(IV), Tl(I), I^-, SCN^-, NH_3, N_2H_4, NH_2OH, phénol, aniline, gaz moutarde, mercaptans, hydroxy-8-quinoléine, oléfines
Cl_2	$2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$	As(III), I^-, styrène, acides gras
I_2	$2I^- \rightarrow I_2 + 2e^-$	As(III), Sb(III), $S_2O_3^{2-}$, H_2S, acide ascorbique
Ce^{4+}	$Ce^{3+} \rightarrow Ce^{4+} + e^-$	Fe(II), Ti(III), U(IV), As(III), I^-, $Fe(CN)_6^{4-}$
Mn^{3+}	$Mn^{2+} \rightarrow Mn^{3+} + e^-$	$H_2C_2O_4$, Fe(II), As(III)
Ag^{2+}	$Ag^+ \rightarrow Ag^{2+} + e^-$	Ce(III), V(IV), $H_2C_2O_4$, As(III)
Fe^{2+}	$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$	Cr(VI), Mn(VII), V(V), Ce(IV)
Ti^{3+}	$TiO^{2+} + 2H^+ + e^- \rightarrow Ti^{3+} + H_2O$	Fe(III), V(V), Ce(IV), U(VI)
$CuCl_3^{2-}$	$Cu^{2+} + 3Cl^- + e^- \rightarrow CuCl_3^{2-}$	V(V), Cr(VI), IO_3^-
U^{4+}	$UO_2^{2+} + 4H^+ + 2e^- \rightarrow U^{4+} + 2H_2O$	Cr(VI), Ce(IV)

Les titrateurs coulométriques automatiques

Plusieurs fabricants offrent des titrateurs coulométriques automatiques qui utilisent le plus souvent un point de fin de titrage potentiométrique. Certains de ces appareils sont polyvalents et peuvent être utilisés pour le dosage de plusieurs espèces. D'autres sont conçus pour un seul type d'analyse comme, par exemple, des titrateurs de chlorure dans lesquels l'ion argent est formé par coulométrie, des contrôleurs de dioxyde de soufre où du brome formé à l'anode oxyde l'analyte en ions sulfate, des doseurs de dioxyde de carbone dans lesquels le gaz absorbé par l'éthanolamine est titré par une base formée par coulométrie, et des titrateurs d'eau dans lesquels le réactif de Karl Fischer (voir paragraphe 20C-5) est généré par électrolyse.

Résumé de la feuille de calcul Dans la deuxième expérience du chapitre 11 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*, 2e éd., on développe une feuille de calcul pour porter en graphique une courbe de titrage coulométrique. Le point de fin de titrage est localisé par les méthodes des dérivées première et seconde.

QUESTIONS ET PROBLÈMES

22-1. Faites brièvement la distinction entre
- *(a) polarisation de concentration et polarisation d'activation.
- (b) un coulomb et un ampère.
- *(c) diffusion et migration.
- (d) une électrode de travail et une électrode de référence.
- *(e) le circuit d'électrolyse et le circuit de contrôle pour les méthodes à potentiel contrôlé.

22-2. Définissez brièvement
- *(a) chute ohmique.
- (b) surtension.
- *(c) électrolyse à potentiel contrôlé.
- (d) titrage coulométrique.
- *(e) rendement de courant.
- (f) galvanostat.

***22-3.** Décrivez trois mécanismes responsables du transport des espèces dissoutes vers (ou à partir de) la surface d'une électrode.

22-4. Comment l'existence d'un courant affecte-t-elle la tension d'une cellule électrochimique ?

***22-5.** Quels paramètres expérimentaux affectent la polarisation de concentration dans une cellule électrochimique ?

22-6. En quoi la polarisation de concentration et la polarisation d'activation se ressemblent-elles ? En quoi sont-elles différentes ?

***22-7.** Décrivez les conditions qui favorisent la polarisation d'activation dans une cellule électrochimique.

22-8. Qu'est-ce qu'un électrolyte support et quel est son rôle en électrochimie ?

***22-9.** En quoi les méthodes électrogravimétriques et coulométriques diffèrent-elles des méthodes potentiométriques ? Considérez les courants, les tensions et l'appareillage dans votre réponse.

22-10. À quoi sert un dépolarisant ?

***22-11.** Pourquoi est-il habituellement nécessaire d'isoler l'électrode de travail de l'électrode auxiliaire dans une analyse coulométrique à potentiel contrôlé ?

22-12. Pourquoi un réactif auxiliaire est-il toujours requis dans un titrage coulométrique ?

22-13. Déterminez le nombre d'ions par seconde subissant un transfert d'électrons à la surface d'une électrode soumise à un courant de 0,0175 A à 100% d'efficacité pour des ions
- (a) monovalents.
- *(b) divalents.
- (c) trivalents.

22-14. Calculez le potentiel théorique à 25°C nécessaire pour que commence le dépôt
- *(a) de cuivre à partir d'une solution 0,250 M en Cu^{2+} et tamponnée à pH 3,00. L'oxygène se dégage à l'anode sous une pression de 1,00 atm.

(b) d'étain à partir d'une solution 0,220 M en Sn^{2+} et tamponnée à pH 4,00. L'oxygène se dégage à l'anode sous une pression de 770 torr.

*(c) de bromure d'argent sur une anode d'argent à partir d'une solution 0,0964 M en Br^- et tamponnée à pH 3,70. L'hydrogène se dégage à la cathode sous une pression de 765 torr.

(d) de Tl_2O_3 à partir d'une solution $5{,}00 \cdot 10^{-3}$ M en Tl^+ et tamponnée à pH 7,50. La solution est également 0,010 M en Cu^{2+} qui agit comme dépolarisant cathodique pour la réaction

$$Tl_2O_3(s) + 3H_2O + 4e^- \rightleftharpoons 2Tl^+ + 6OH^- \qquad E^0 = +0{,}020 \text{ V}$$

*22-15. Calculez la tension initiale nécessaire pour qu'un courant de 0,065 A passe dans la cellule

$$Co \mid Co^{2+}\ (5{,}90 \cdot 10^{-2}\text{ M}) \parallel Zn^{2+}\ (2{,}95 \cdot 10^{-3}\text{ M}) \mid Zn$$

si cette cellule a une résistance de 4,50 Ω.

22-16. La cellule

$$Sn \mid Sn^{2+}\ (7{,}83 \cdot 10^{-4}\text{ M}) \parallel Cd^{2+}\ (6{,}59 \cdot 10^{-2}\text{ M}) \mid Cd$$

a une résistance de 4,95 Ω. Calculez la tension initiale nécessaire pour qu'un courant de 0,062 A y passe.

*22-17. On veut déposer du cuivre à partir d'une solution 0,250 M en Cu^{2+} et tamponnée à pH 4,00. De l'oxygène se dégage à l'anode sous une pression partielle de 730 torr. La cellule a une résistance de 3,60 Ω ; la température est de 25°C. Calculez

(a) le potentiel théorique qu'il faut imposer à la cathode (vs ECS) pour que le cuivre commence à se déposer à partir de cette solution.

(b) la chute ohmique associée à un courant de 0,15 A.

(c) la tension initiale à appliquer, sachant que la surtension de l'oxygène est de 0,50 V dans ces conditions.

(d) la tension à appliquer à la cellule lorsque $[Cu^{2+}]$ vaut $7{,}00 \cdot 10^{-6}$ M, en admettant que toutes les autres variables restent inchangées.

22-18. On veut déposer du nickel sur une cathode de platine (aire = 120 cm^2) à partir d'une solution 0,150 M en Ni^{2+} et tamponnée à pH 2,00. De l'oxygène se dégage sous une pression partielle de 1,00 atm à une anode de platine qui a une aire de 80 cm^2. La cellule a une résistance de 3,55 Ω ; la température est de 25°C. Calculez

(a) le potentiel thermodynamique qu'il faut imposer à la cathode (vs ECS) pour que le nickel commence à se déposer.

(b) la chute ohmique pour un courant de 1,00 A.

(c) la densité de courant à l'anode et à la cathode.

(d) la tension initiale à appliquer, sachant que la surtension de l'oxygène sur le platine est d'environ 0,52 V dans ces conditions.

(e) la tension à appliquer lorsque la concentration en nickel est descendue à $1{,}00 \cdot 10^{-4}$ M (On admet que toutes les variables autres que $[Ni^{2+}]$ restent constantes).

*22-19. Une solution est 0,200 M en Co^{2+} et 0,0650 M en Cd^{2+}.

(a) Calculez la concentration en Co^{2+} lorsque le cadmium commence à se déposer.

(b) Calculez le potentiel d'électrode (vs ECS) nécessaire pour abaisser la concentration en Co^{2+} à $1 \cdot 10^{-5}$ M.

(c) En vous basant sur (a) et (b) ci-dessus, peut-on séparer quantitativement Co^{2+} de Cd^{2+} ?

22-20. Une solution est 0,0450 M en BiO^+ et 0,0350 M en Co^{2+} et son pH est de 2,50.

(a) Quelle est la concentration du cation le plus facilement réductible au début du dépôt de l'autre cation ?

(b) À quel potentiel (vs ECS) la concentration du cation le plus facilement réduit est-elle de $1{,}00 \cdot 10^{-6}$ M ?

(c) En vous basant sur les résultats de (a) et (b) ci-dessus, peut-on effectuer une séparation quantitative ?

*22-21. On envisage d'effectuer une électrogravimétrie à potentiel contrôlé pour séparer Bi^{3+} de Sn^{2+} dans une solution 0,250 M en chacun de ces ions et tamponnée à pH 1,95.

(a) Calculez le potentiel théorique au début du dépôt de l'ion le plus facilement réduit.

(b) Calculez la concentration résiduelle de l'espèce la plus facilement réductible au début du dépôt de l'autre espèce.

(c) Délimitez le domaine (vs ECS), pour autant qu'il existe, dans lequel il faut maintenir le potentiel. Considérez qu'il doit rester, après séparation quantitative, une concentration résiduelle inférieure à 10^{-6} M.

22-22. Une solution est 0,200 M en chacun de deux ions réductibles A et B. On considère que la précipitation de l'espèce la plus réductible A est complète lorsque [A] descend à $1{,}00 \cdot 10^{-5}$ M. Quelle est la différence minimale de potentiels standard d'électrode nécessaire pour isoler A sans interférence de B si

A est	B est
* (a) monovalent	monovalent
(b) divalent	monovalent
* (c) trivalent	monovalent
(d) monovalent	divalent
* (e) divalent	divalent
(f) trivalent	divalent
* (g) monovalent	trivalent
(h) divalent	trivalent
* (i) trivalent	trivalent

*22-23. Calculez le temps nécessaire pour déposer 0,250 g de Co(II) par un courant constant de 0,851 A sous forme de
(a) cobalt élémentaire à la surface d'une cathode.
(b) Co_3O_4 sur une anode.
Supposez 100% d'efficacité du courant.

22-24. Calculez le temps nécessaire pour déposer à l'aide d'un courant constant de 1,00 A
(a) 0,450 g de Tl(III) sous forme élémentaire sur une cathode.
(b) 0,450 g de Tl(I) sous forme de Tl_2O_3 sur une anode.
(c) 0,450 g de Tl(I) sous forme élémentaire sur une cathode.

*22-25. Un échantillon de 0,1330 g d'un acide organique purifié est neutralisé par les ions OH^- produits en 5 min 24 s par un courant constant de 300 mA. Calculez la masse équivalente de l'acide.

22-26. La concentration en CN^- dans 10,0 mL d'une solution utilisée en galvanoplastie est déterminée par titrage coulométrique avec formation d'ions H^+ jusqu'au point de fin de titrage du méthylorange. On observe un virage de l'indicateur après avoir appliqué un courant de 55,6 mA pendant 4 min 11 s. Calculez la teneur en NaCN en grammes par litre de solution et en ppm.

*22-27. Un excès de $HgNH_3Y^{2-}$ est introduit dans 25,00 mL d'eau tirée d'un puits. Exprimez la dureté de l'eau en termes de ppm de $CaCO_3$, si l'EDTA nécessaire pour le titrage a été libéré à une cathode de mercure (équation 22-9) en 3,52 min par un courant constant de 39,4 mA. Supposez 100% d'efficacité du courant.

22-28. L'iode I_2 formé par électrolyse est utilisé pour déterminer la quantité d'H_2S dans 100,0 mL d'eau saumâtre. Après addition d'un excès de KI, le titrage a requis un courant constant de 46,3 mA pendant 11,05 min. La réaction est

$$H_2S + I_2 \rightarrow S(s) + 2H^+ + 2I^-$$

Exprimez les résultats de l'analyse en ppm de H_2S.

*22-29. Le nitrobenzène contenu dans 300 mg d'un mélange organique est réduit en phénylhydroxylamine à un potentiel constant de – 0,96 V (vs ECS) appliqué à une cathode de mercure :

$$C_6H_5NO_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow C_6H_5NHOH + H_2O$$

L'échantillon est dissous dans 100 mL de méthanol. On estime que la réaction est complète après une électrolyse de 30 min. Un coulomètre électronique en série avec la cellule indique que la réduction a requis 33,47 C. Calculez le pourcentage de $C_6H_5NO_2$ dans l'échantillon.

*22-30. On détermine par analyse coulométrique la teneur en phénol dans les rejets d'eau en aval d'une cokerie. Un échantillon de 100 mL est légèrement acidifié, et un excès de KBr y est introduit. Pour former le Br_2 requis qui réagit selon

$$C_6H_5OH + 3Br_2 \rightarrow Br_3C_6H_2OH(s) + 3HBr$$

il faut maintenir un courant constant de 0,0503 A pendant 6 min 22 s. Exprimez les résultats de l'analyse en ppm de C_6H_5OH dans l'eau. (Considérez que la masse volumique de l'eau est de 1,00 g/mL.)

22-31. À un potentiel de –1,0 V (vs ECS), CCl_4 dans le méthanol est réduit en $CHCl_3$ à une cathode de mercure :

$$2CCl_4 + 2H^+ + 2e^- + 2Hg(l) \rightarrow 2CHCl_3 + Hg_2Cl_2(s)$$

À –1,80 V, le $CHCl_3$ réagit à son tour pour donner CH_4 :

$$2CHCl_3 + 6H^+ + 6e^- + 6Hg(l) \rightarrow 2CH_4 + 3Hg_2Cl_2(s)$$

Plusieurs prises de 0,750 g contenant CCl_4, $CHCl_3$ et des espèces organiques inertes sont dissoutes dans le méthanol et électrolysées à –1,0 V jusqu'à ce que le courant s'annule. Un coulomètre indique la charge requise pour que la réaction soit complète, comme l'indique la colonne centrale du tableau suivant. Le potentiel de la cathode est ensuite ajusté à –1,8 V. La charge additionnelle requise à ce potentiel est donnée dans la dernière colonne du tableau.

Échantillon	Charge requise à –1,0 V/C	Charge requise à –1,8 V/C
1	11,63	68,60
2	21,52	85,33
3	6,22	45,98
4	12,92	55,31

Calculez le pourcentage de CCl_4 et de $CHCl_3$ dans chaque mélange.

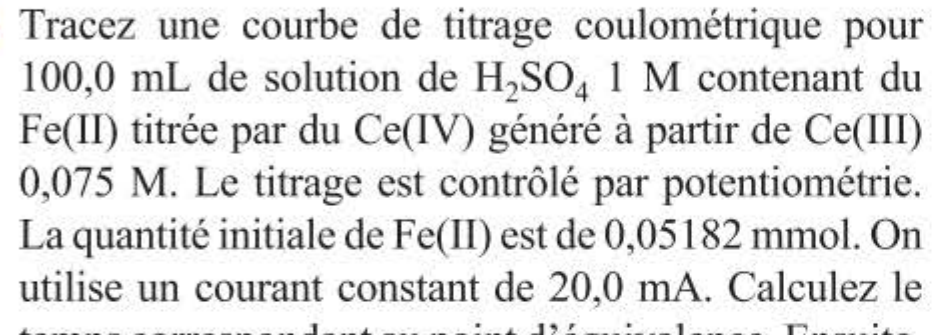
22-32. On prépare 5 prises à partir d'un échantillon qui ne contient que $CHCl_3$ et CH_2Cl_2. Chaque prise est dissoute dans le méthanol et électrolysée dans une cellule contenant une cathode de mercure. Le potentiel de la cathode

est maintenu à –1,80 V (vs ECS). Les deux composés sont réduits en CH_4 (voir problème 22-31 pour la réaction). Calculez la moyenne des pourcentages en $CHCl_3$ et en CH_2Cl_2 dans le mélange. Déterminez les écarts-types et les écarts-types relatifs.

Échantillon	Masse de l'échantillon/g	Charge requise/C
1	0,1309	306,72
2	0,1522	356,64
3	0,1001	234,54
4	0,0755	176,91
5	0,0922	216,05

22-33. Tracez une courbe de titrage coulométrique pour 100,0 mL de solution de H_2SO_4 1 M contenant du Fe(II) titrée par du Ce(IV) généré à partir de Ce(III) 0,075 M. Le titrage est contrôlé par potentiométrie. La quantité initiale de Fe(II) est de 0,05182 mmol. On utilise un courant constant de 20,0 mA. Calculez le temps correspondant au point d'équivalence. Ensuite, pour une dizaine de valeurs de temps avant le point d'équivalence, utilisez la stœchiométrie de la réaction pour calculer la quantité de Fe^{3+} produite et la quantité de Fe^{2+} restante. Utilisez l'équation de Nernst pour calculer le potentiel du système. Calculez le potentiel du point d'équivalence par la méthode habituelle des titrages rédox. Pour une dizaine de valeurs de temps après le point d'équivalence, calculez la quantité de Ce^{4+} produite par l'électrolyse et la quantité restante de Ce^{3+}. Tracez la courbe du potentiel du système en fonction du temps d'électrolyse.

***22-34.** On peut doser des traces d'aniline $C_6H_5NH_2$ par réaction avec un excès de Br_2 produit par électrolyse :



aniline

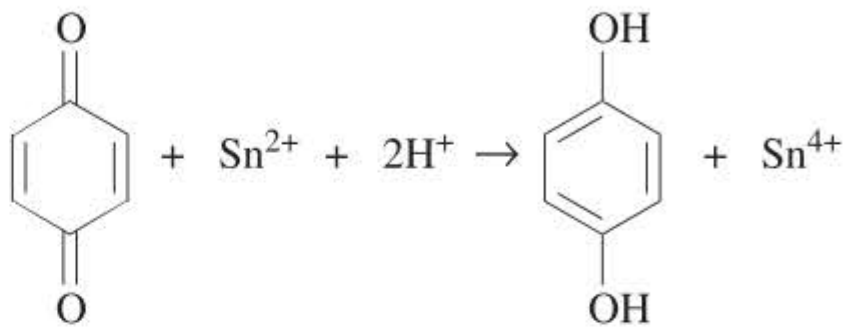
La polarité de l'électrode de travail est ensuite inversée et l'excès de Br_2 est déterminé par un titrage coulométrique impliquant la production de Cu(I) :

$$Br_2 + 2Cu^+ \rightarrow 2Br^- + 2Cu^{2+}$$

Des quantités suffisantes de KBr et de $CuSO_4$ ont été ajoutées à un échantillon de 25,0 mL contenant de l'aniline. Calculez la masse en microgrammes de $C_6H_5NH_2$ dans l'échantillon à partir des données suivantes :

Électrode de travail fonctionnant comme	Temps de production pour un courant constant de 1,51 mA/min
anode	3,76
cathode	0,270

***22-35.** La quinone peut être réduite en hydroquinone par un excès de Sn(II) produit par électrolyse :



quinone hydroquinone

La polarité de l'électrode de travail est ensuite inversée et l'excès de Sn(II) est oxydé par Br_2 produit dans un titrage coulométrique :

$$Sn^{2+} + Br_2 \rightarrow Sn^{4+} + 2Br^-$$

Des quantités suffisantes de KBr et de $SnCl_4$ ont été ajoutées à un échantillon de 50,0 mL. Calculez la masse de $C_6H_4O_2$ dans l'échantillon à partir des données suivantes :

Électrode de travail fonctionnant comme	Temps de production pour un courant constant de 1,062 mA/min
cathode	8,34
anode	0,691

22-36. Problème-défi. L'ion sulfure S^{2-} se forme dans les eaux usées sous l'action de bactéries anaérobies sur la matière organique. Le sulfure peut être aisément protoné pour former du H_2S volatil et toxique. En plus de la toxicité et de l'odeur délétère, le sulfure et le H_2S causent des problèmes de corrosion car ils peuvent facilement se transformer en acide sulfurique lorsque les conditions deviennent aérobies. Une méthode usuelle de dosage des sulfures est le titrage coulométrique par des ions argent produits par électrolyse. À l'électrode génératrice, la réaction est $Ag \rightarrow Ag^+ + e^-$. La réaction de titrage est $S^{2-} + 2Ag^+ \rightarrow Ag_2S(s)$.

(a) Pour déterminer la masse de sulfure dans un échantillon d'eau usée, on a utilisé un chloruremètre digital qui affiche directement les Cl^- en ng. Lors du dosage du chlorure, on utilise la même réaction génératrice, mais la réaction de titrage est $Cl^- + Ag^+ \rightarrow AgCl(s)$. Dérivez une équation reliant la quantité recherchée, en ng de S^{2-}, à l'affichage du chloruremètre en ng de Cl^-.

(b) Un étalon d'eau usée a donné un affichage de 1689,6 ng de Cl^-. Quelle est la charge totale (en coulombs) requise pour produire les Ag^+ nécessaires à la précipitation des sulfures dans cet étalon ?

(c) On a obtenu les résultats suivants sur des échantillons de 20,00 mL contenant des quantités connues de sulfures (D. T. Pierce, M. S. Applebee, C. Lacher et J. Bessie, *Environ. Sci. Technol.*, **1998**, *32*, 1734, **DOI** : 10.1021/es970924v). On analysé trois fois chaque étalon et noté la masse de chlorure. Convertissez chaque résultat de chlorures en ng de S^{2-}.

Masse connue de S^{2-}/ng	Masse de Cl^- dosée/ng		
6365	10447,0	10918,1	10654,9
4773	8416,9	8366,0	8416,9
3580	6528,3	6320,4	6638,9
1989	3779,4	3763,9	3936,4
796	1682,9	1713,9	1669,7
699	1127,9	1180,9	1174,3
466	705,5	736,4	707,7
373	506,4	521,9	508,6
233	278,6	278,6	247,7
0	– 22,1	– 19,9	– 17,7

(d) Déterminez la masse moyenne de S^{2-} en ng, l'écart-type et l'écart-type relatif en % de chaque étalon.

(e) Tracez un graphique de la masse moyenne de S^{2-} (ng) déterminée en fonction de la masse réelle (ng). Déterminez la pente, l'ordonnée à l'origine, l'écart-type et la valeur de R^2. Commentez l'accord des données à un modèle linéaire.

(f) Déterminez la limite de détection (LD) en ng et en ppm en utilisant un facteur k de 2 (voir l'équation 8-22).

(g) Un échantillon inconnu d'eau usée a donné un affichage de 893,2 ng de Cl^-. Quelle est la masse de sulfure en ng ? Si l'on introduit 20,00 mL de l'échantillon d'eau usée dans le récipient de titrage, quelle est la concentration de S^{2-} en ppm ?

CHAPITRE 23

Les méthodes voltampérométriques

Courtesy of Bioanalytical Systems, Inc.

L'empoisonnement des enfants par le plomb cause anorexie, vomissements, convulsions et lésions permanentes du cerveau. Le plomb contaminant l'eau potable peut provenir des soudures utilisées dans les canalisations en cuivre. Une des méthodes analytiques les plus sensibles pour doser les métaux lourds comme le plomb est la méthode voltampérométrique par redissolution anodique présentée dans ce chapitre. Sur la photo, on montre une cellule à trois électrodes utilisée dans cette méthode. L'électrode de travail est une électrode en carbone vitreux sur laquelle on a déposé un film mince de mercure. On effectue une étape d'électrolyse pour déposer du plomb sous forme d'amalgame dans le film de mercure. Ensuite, on balaie le potentiel vers les valeurs positives pour oxyder (redissoudre) le métal du film. Le seuil de détection est de quelques parties par milliard.

Les **méthodes voltampérométriques** sont basées sur la mesure du courant en fonction du potentiel appliqué à une électrode de petite surface.

La **polarographie** est une voltampérométrie effectuée à l'aide d'une électrode à gouttes de mercure.

*Le terme **voltampérométrie** se rapporte à un ensemble de méthodes électroanalytiques dans lesquelles on acquiert des informations sur l'analyte en mesurant le courant dans une cellule électrochimique en fonction du potentiel appliqué. On obtient ces informations dans des conditions qui favorisent la polarisation d'une petite électrode indicatrice, ou de travail. Lorsque le courant proportionnel à la concentration de l'analyte est suivi à un potentiel fixe, cette technique est appelée **ampérométrie**. Pour favoriser la polarisation en voltampérométrie et en ampérométrie, les électrodes de travail ont des aires de quelques millimètres carrés tout au plus, et dans certaines applications, de quelques micromètres carrés, voire moins. La voltampérométrie est largement utilisée en chimie inorganique, physico-chimie et biochimie pour des études fondamentales des réactions d'oxydation et de réduction dans divers milieux, des processus d'adsorption sur des surfaces et des mécanismes de transfert électronique sur des surfaces d'électrodes modifiées chimiquement.*

En voltampérométrie, le courant qui se développe dans une cellule électrochimique est mesuré dans des conditions de complète polarisation de concentration. Dans le paragraphe 22A-2, on a vu qu'une électrode polarisée est une électrode à laquelle on a appliqué une tension supérieure à celle que l'équation de Nernst prévoit pour causer une oxydation ou une réduction. Par contre, les mesures potentiométriques s'effectuent à courant pratiquement nul et sans aucune polarisation. La voltampérométrie diffère de la coulométrie en ce que, en coulométrie, on s'efforce de minimiser ou de compenser les effets de polarisation de concentration. Par ailleurs, en voltampérométrie, la consommation d'analyte est minime, alors qu'en coulométrie, tout l'analyte est transformé.

*Historiquement, la voltampérométrie s'est développée à partir de la **polarographie**, un type de voltampérométrie découvert par le chimiste tchèque Jaroslav Heyrovsky au début des années 1920.[1] La polarographie diffère des autres types de voltampérométrie par son électrode de travail qui est une **électrode à gouttes de***

[1] J. Heyrovsky, *Chem. Listy*, **1922**, *16*, 256.

mercure *(EGM). Autrefois, la polarographie était un outil important utilisé par les chimistes pour le dosage des ions inorganiques et de certaines espèces organiques en solution. Actuellement, le nombre d'applications polarographiques dans les laboratoires d'analyse a diminué de façon spectaculaire. Cette diminution est surtout due aux inquiétudes liées à l'utilisation du mercure au laboratoire et à la possibilité de contamination de l'environnement, à la complexité de l'appareillage et à la mise sur le marché de méthodes plus rapides et plus commodes. Puisque des laboratoires d'analyse et d'enseignement continuent à effectuer des expériences de polarographie, on la présente brièvement dans le paragraphe 23D.*

Alors que la polarographie a perdu de l'importance, la voltampérométrie et l'ampérométrie avec des électrodes de travail autres que l'électrode à gouttes de mercure se sont développées à une vitesse étonnante. De plus, la voltampérométrie et l'ampérométrie couplées avec la chromatographie liquide sont devenues des outils puissants pour l'analyse des mélanges complexes. La voltampérométrie est toujours un excellent outil dans divers domaines de la chimie, de la biochimie, de la science et de la technique des matériaux, et des sciences environnementales pour étudier les processus d'oxydation, de réduction et d'adsorption[2]*.*

© Hulton-Deutsch Collection/CORBIS

Jaroslav Heyrovsky est né à Prague en 1890. Il a reçu le prix Nobel de Chimie en 1959 pour avoir découvert et développé la polarographie. Son invention de la méthode polarographique date de 1922, et il consacra le reste de sa carrière à développer cette nouvelle branche de l'électrochimie. Il mourut en 1967.

23A TYPES DE PROGRAMMATIONS EN POTENTIEL

En voltampérométrie, on fait varier systématiquement la tension à l'électrode de travail pendant que l'on mesure la réponse du courant. On peut imposer à l'électrode plusieurs fonctions tension-temps, appelées **programmations en potentiel**. La forme des quatre signaux les plus couramment utilisés en voltampérométrie est représentée sur la **figure 23-1**. La programmation classique est le balayage linéaire (figure 23-1a) pour lequel le potentiel appliqué à l'électrode de travail croît linéairement, en général de 2 à 3 V, en fonction du temps. Le courant résultant est enregistré simultanément en fonction du temps et donc du potentiel appliqué. En ampérométrie, le courant est enregistré à potentiel fixe.

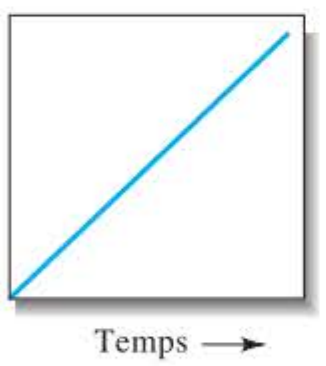
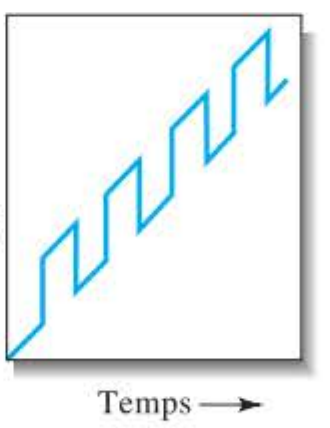
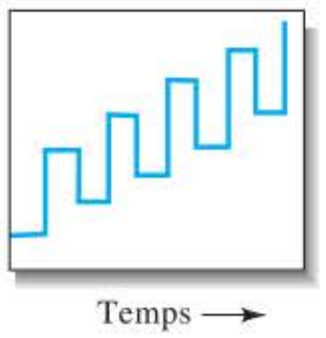
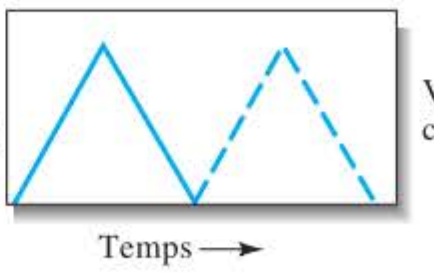
Programmation	Mode de variation	Nom de la méthode
(a) Balayage linéaire simple		Polarographie Voltampérométrie hydrodynamique
(b) Balayage linéaire avec superposition d'un signal carré		Polarographie impulsionnelle différentielle
(c) Tension carrée superposée à un signal en escalier		Voltampérométrie à tension carrée
(d) Balayage triangulaire		Voltampérométrie cyclique

Figure 23-1 Programmations en potentiel utilisées en voltampérométrie.

[2]Pour quelques informations sur la voltampérométrie, voir A. J. Bard et L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, 2e éd., New York : Wiley, 2001 ; S. P. Kounaves, dans *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*, Frank A. Settle, éd.; Upper Saddle River, NJ : Prentice Hall, 1997, p. 711-728 ; *Laboratory Techniques in Electrochemical Methods*, 2e éd., P. T. Kissinger et W. R. Heineman, éds., New York : Marcel Dekker, 1996 ; M. R. Smyth et F. G. Vos, éds, *Analytical Voltammetry*, New York : Elsevier, 1992.

Deux programmations à impulsions de potentiel sont présentées sur les figures 23-1b et c. Les courants sont mesurés durant des intervalles de temps bien définis au cours de ces impulsions. Lors du balayage triangulaire cyclique de la figure 23-1d, le potentiel varie linéairement entre une valeur maximale et une valeur minimale. Ce processus peut être répété de nombreuses fois, le courant étant enregistré simultanément en fonction du potentiel. Un cycle complet peut durer plus de 100 secondes ou être terminé en moins d'une seconde.

La figure 23-1 donne aussi les noms des types de voltampérométrie qui utilisent ces diverses programmations. Ces techniques sont présentées en détail dans les paragraphes suivants.

23B LES APPAREILS DE VOLTAMPÉROMÉTRIE

La **figure 23-2** montre les composantes d'un appareil simple permettant d'effectuer des mesures voltampérométriques à balayage linéaire. La cellule est constituée de trois électrodes plongées dans une solution qui contient l'analyte ainsi qu'un excès d'électrolyte inerte appelé **électrolyte support**. (Notez la similitude entre cette cellule et celle qui sert à l'électrolyse à potentiel contrôlé, montrée sur la figure 22-8.) Une des trois électrodes est l'**électrode de travail** dont le potentiel vs une **électrode de référence** varie linéairement en fonction du temps. L'aire de l'électrode de travail est petite afin de favoriser sa polarisation. L'électrode de référence a un potentiel constant pendant toute la mesure. La troisième électrode est une **électrode auxiliaire**, souvent une spirale de platine ou une nappe de mercure, dont la seule fonction est de boucler le circuit d'électrolyse.[3] La source de tension est un générateur de tension continue variable

Un **électrolyte support** est un sel ajouté en excès à la solution d'analyte. Habituellement, c'est un sel de métal alcalin qui ne réagit pas à l'électrode de travail dans le domaine de potentiel utilisé pour doser l'analyte. Le sel réduit les effets de la migration et abaisse la résistance de la solution.

L'**électrode de travail** est l'électrode où l'analyte est oxydé ou réduit. On contrôle la tension entre l'électrode de travail et l'**électrode de référence**. Le courant d'électrolyse passe entre l'électrode de travail et une **électrode auxiliaire** (ou **contre-électrode**).

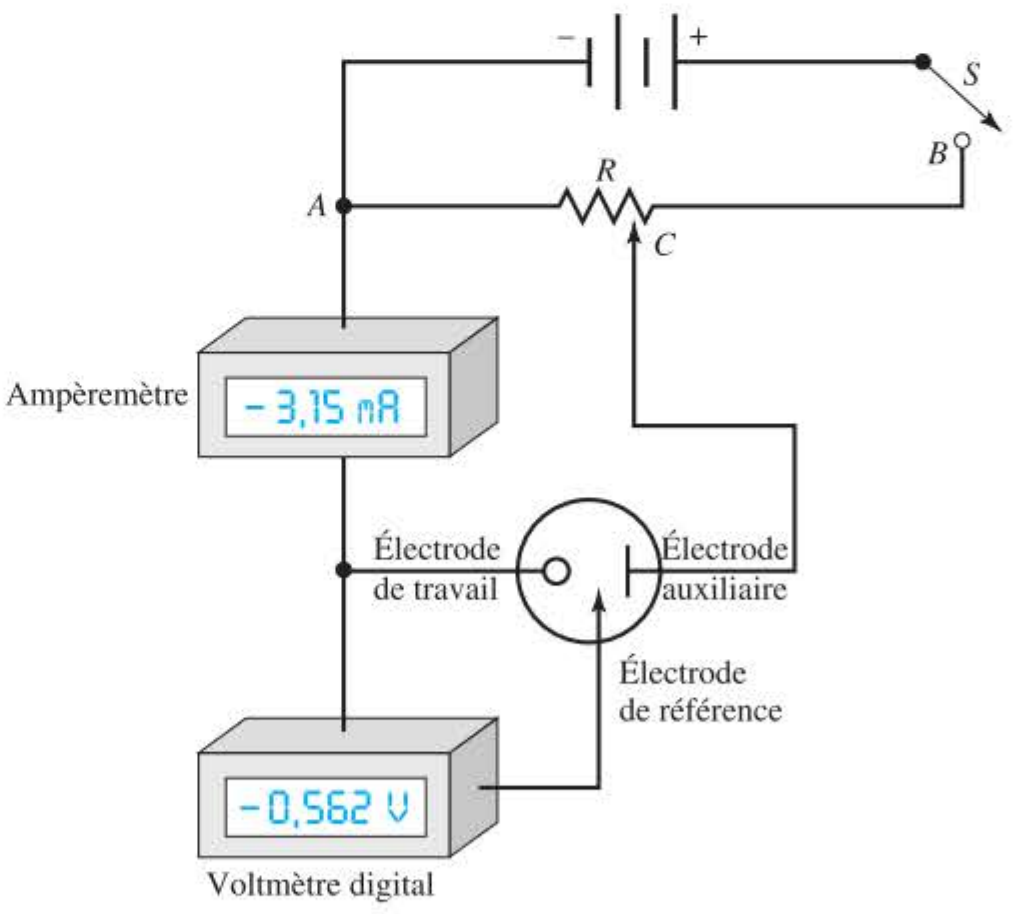


Figure 23-2 Un potentiostat manuel utilisé en voltampérométrie.

[3] Initialement, on effectuait les voltampérométries avec deux électrodes au lieu du système à trois électrodes de la figure 23-2. Avec un système à deux électrodes, la seconde électrode doit être soit une grande électrode métallique, comme une nappe de mercure, soit une électrode de référence assez grande pour ne pas se polariser en cours d'expérience. Cette deuxième électrode combine les fonctions de l'électrode de référence et de l'électrode auxiliaire de la figure 23-2. Dans ce cas, on admet que le potentiel de la seconde électrode reste constant en cours de balayage de sorte que le potentiel de la microélectrode est simplement la différence entre le potentiel appliqué et le potentiel de la deuxième électrode. Toutefois, pour des solutions à forte résistance électrique, la chute ohmique devient importante et augmente avec le courant. Il en résulte des voltampérogrammes déformés que l'on corrige efficacement en recourant au système à trois électrodes.

constitué d'une pile en série avec le potentiomètre R. Le potentiel requis est obtenu en positionnant le curseur C. La résistance électrique du circuit de l'électrode de référence est tellement élevée ($> 10^{11}\ \Omega$) qu'il n'y passe pratiquement aucun courant. Dès lors, la totalité du courant passe de l'électrode auxiliaire à l'électrode de travail. On obtient un voltampérogramme en déplaçant le curseur C et en enregistrant le courant résultant en fonction de la différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence.

En principe, le potentiostat manuel de la figure 23-2 peut être utilisé pour obtenir un voltampérogramme à balayage linéaire. Il faut alors déplacer le curseur C à vitesse constante de A vers B afin de produire le signal représenté sur la figure 23-1a, et enregistrer simultanément courant et tension pendant toute la durée du balayage. Dans les appareils voltampérométriques modernes, on génère électroniquement les programmations en potentiel montrées sur la figure 23-1. Ces appareils font varier systématiquement le potentiel par rapport à l'électrode de référence et enregistrent le courant résultant. Dans cette expérience, la variable indépendante est le potentiel de l'électrode de travail vs l'électrode de référence et non le potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire. Dans l'encadré 23-1, on décrit un potentiostat conçu pour la voltampérométrie à balayage linéaire. La figure 23E-2 est un schéma qui montre les composants d'un potentiostat à amplificateurs opérationnels moderne (voir paragraphe 22C-2) pour effectuer des mesures à balayage linéaire.

ENCADRÉ 23-1

Appareils voltampérométriques utilisant des amplificateurs opérationnels

Dans l'encadré 21-5, on décrit comment un amplificateur opérationnel permet de mesurer le potentiel d'une cellule électrochimique. On peut également utiliser un "ampli op" pour mesurer des courants et effectuer de nombreuses autres opérations de contrôle et de mesure. Considérez la mesure de courant illustrée sur la **figure 23E-1**.

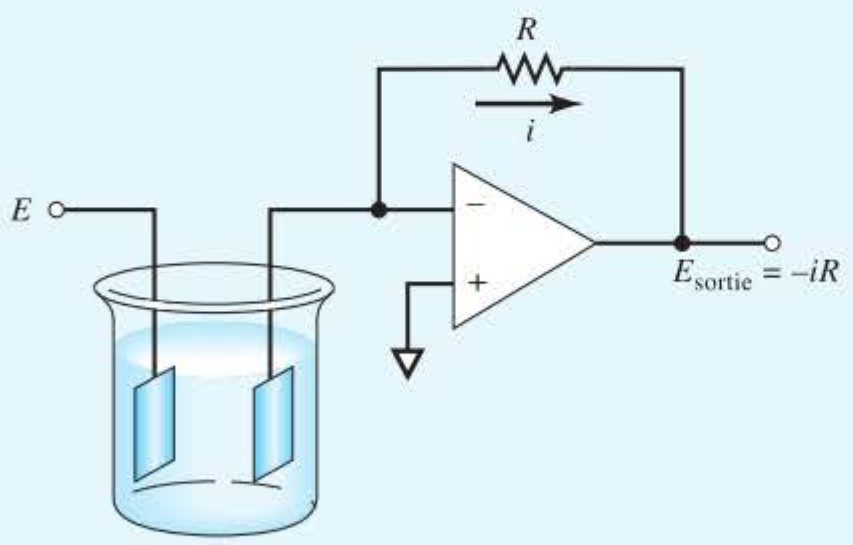


Figure 23E-1 Un circuit à ampli op pour mesurer un courant voltampérométrique.

Dans ce circuit, une source de tension E est connectée à une électrode d'une cellule électrochimique, ce qui produit un courant i. En raison de la très grande résistance d'entrée de l'ampli op, la totalité du courant traverse la résistance R et arrive à la sortie de l'ampli op. La tension de sortie de l'ampli op est donnée par la loi d'Ohm, $E_{\text{sortie}} = -iR$, où le signe moins résulte de ce que le potentiel de sortie E_{sortie} de l'ampli doit être de signe opposé à la chute de potentiel à travers la résistance R puisque la différence de potentiel entre l'entrée et la sortie de l'ampli op doit être pratiquement nulle. En tirant i de cette équation, on obtient

$$i = -\frac{E_{\text{sortie}}}{R}$$

En d'autres termes, le courant à mesurer est proportionnel à la tension de sortie de l'ampli op. La valeur du courant peut donc être calculée à partir de la mesure de E_{sortie} et de R. On appelle ce montage un **convertisseur courant-tension** ou **suiveur de courant.**

On peut utiliser des ampli op pour construire le potentiostat automatique à trois électrodes que montre la **figure 23E-2**. Notez que le circuit de mesure du courant de la figure 23E-1 est connecté à l'électrode de travail de la cellule (ampli *C*). L'électrode de référence est connectée à un suiveur de tension (ampli *B*). Comme on l'a montré dans l'encadré 21-5, le suiveur de tension contrôle le potentiel de l'électrode de référence sans prélever de courant. La sortie de l'ampli op *B*, qui est au potentiel de l'électrode de référence, est connectée à l'entrée de l'ampli op *A* afin de fermer le circuit. L'ampli op *A* a pour fonctions (1) de fournir le courant qui passe dans la cellule électrochimique entre l'électrode auxiliaire et l'électrode de travail et (2) de maintenir la différence de potentiel entre l'électrode de référence et l'électrode de travail à la valeur imposée par le générateur de tension à balayage linéaire. Lorsqu'il fonctionne, le générateur de tension à balayage linéaire fait progressivement varier la tension entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, comme le montre la figure 23-1a. Le courant qui parcourt la cellule est suivi par l'ampli op *C* dont la tension de sortie, qui est proportionnelle au courant d'électrolyse i, est enregistrée graphiquement ou traitée par un ordinateur qui analyse les données et les présente sous forme adéquate.[4]

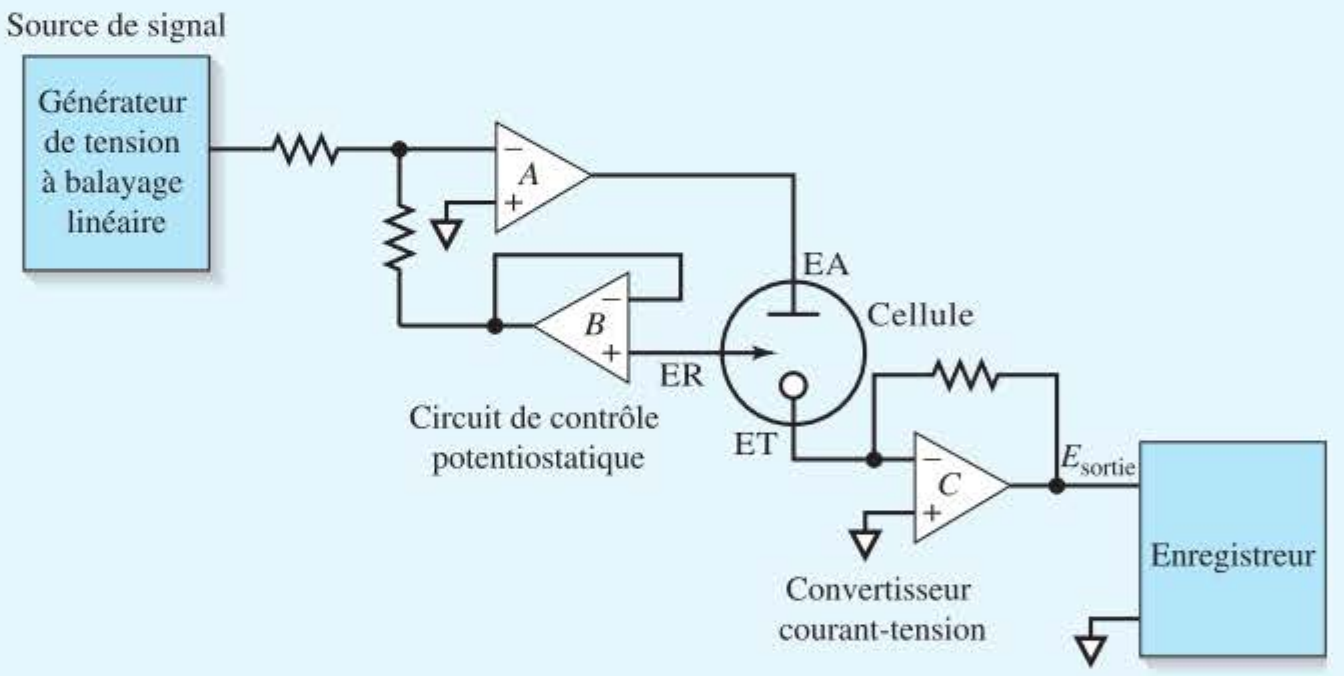


Figure 23E-2 Un potentiostat à amplificateurs opérationnels. La cellule à trois électrodes comprend une électrode de travail (ET), une électrode de référence (ER) et une électrode auxiliaire (EA).

Dans le circuit de contrôle intégrant l'électrode de référence, la résistance électrique est tellement grande ($> 10^{11}\ \Omega$) que le courant y est pratiquement nul. La totalité du courant circule donc entre la contre-électrode et l'électrode de travail. En outre, le circuit de contrôle ajuste ce courant de sorte que la différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence soit identique au potentiel de sortie du générateur de tension. Le courant résultant, qui est directement proportionnel à la différence de potentiel entre les électrodes de travail et de référence, est converti en une tension qui est enregistrée au cours du temps par un système d'acquisition. Il est important de souligner

[4] Pour une discussion complète sur les potentiostats à trois électrodes à ampli op, voir P. T. Kissinger, dans *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*, P. T. Kissinger et W. R. Heineman, éds., New York : Marcel Dekker, 1996, p. 165-194.

que dans cette expérience, la variable indépendante est la différence de potentiel entre l'électrode de référence et l'électrode de travail, et non la différence de potentiel entre cette dernière et la contre-électrode. Tout au long de l'expérience, l'électrode de travail est maintenue au potentiel de la terre (masse virtuelle) par l'amplificateur opérationnel *C*.

23B-1 Les électrodes de travail[5]

Les électrodes utilisées en voltampérométrie peuvent être de formes très variées. Comme le montre la **figure 23-3a**, ce sont souvent de petits disques plats conducteurs qui sont sertis dans un barreau de matériau inerte, tel que du téflon ou du Kel-F, dans lequel on a fixé un fil assurant le contact électrique. L'électrode peut être un métal noble tel que le platine ou l'or, de la pâte de carbone, de la fibre de carbone, du graphite pyrolytique, du carbone vitreux, du diamant ou des nanotubes de carbone, un semi-conducteur comme l'oxyde d'étain ou d'indium, ou un métal recouvert d'un film de mercure. La **figure 23-4** montre les domaines de potentiel qui peuvent être explorés en solution aqueuse : ils dépendent non seulement de la nature de l'électrode mais également de la composition de la solution. En général, la limite positive de potentiel est imposée par les courants élevés qui se développent par suite de l'oxydation de l'eau ou du métal lui-même. La limite négative résulte de la réduction de l'eau. Notez qu'on peut appliquer des potentiels négatifs relativement importants avec des électrodes de mercure en raison de la surtension élevée de la réduction des ions H^+ et de celle de l'eau.

On peut utiliser des potentiels très négatifs avec les électrodes de mercure.

Les électrodes de mercure ont été largement utilisées en voltampérométrie pour plusieurs raisons. L'une est le domaine étendu de potentiels négatifs accessibles. De plus, de nombreux ions métalliques se réduisent de manière réversible en amalgames, ce qui conserve son intégrité à la surface. Avec l'électrode à goutte de mercure, on forme aisément une surface métallique fraîche, et donc non contaminée, en renouvelant la goutte. Les électrodes de mercure peuvent se présenter sous plusieurs formes. La plus simple est l'électrode à film de mercure formée par électrodéposition du métal sur une électrode à disque (figure 23-3a). La **figure 23-3b** montre une **électrode de mercure à goutte pendante**.* Cette électrode, qui est disponible commercialement, est constituée d'un capillaire très fin relié à un réservoir de mercure. Le mercure est poussé hors du capillaire par un piston commandé par une vis micrométrique, ce qui permet de former des gouttes dont l'aire est reproductible à mieux de 5%.

Les métaux qui sont solubles dans le mercure forment des alliages liquides appelés **amalgames**.

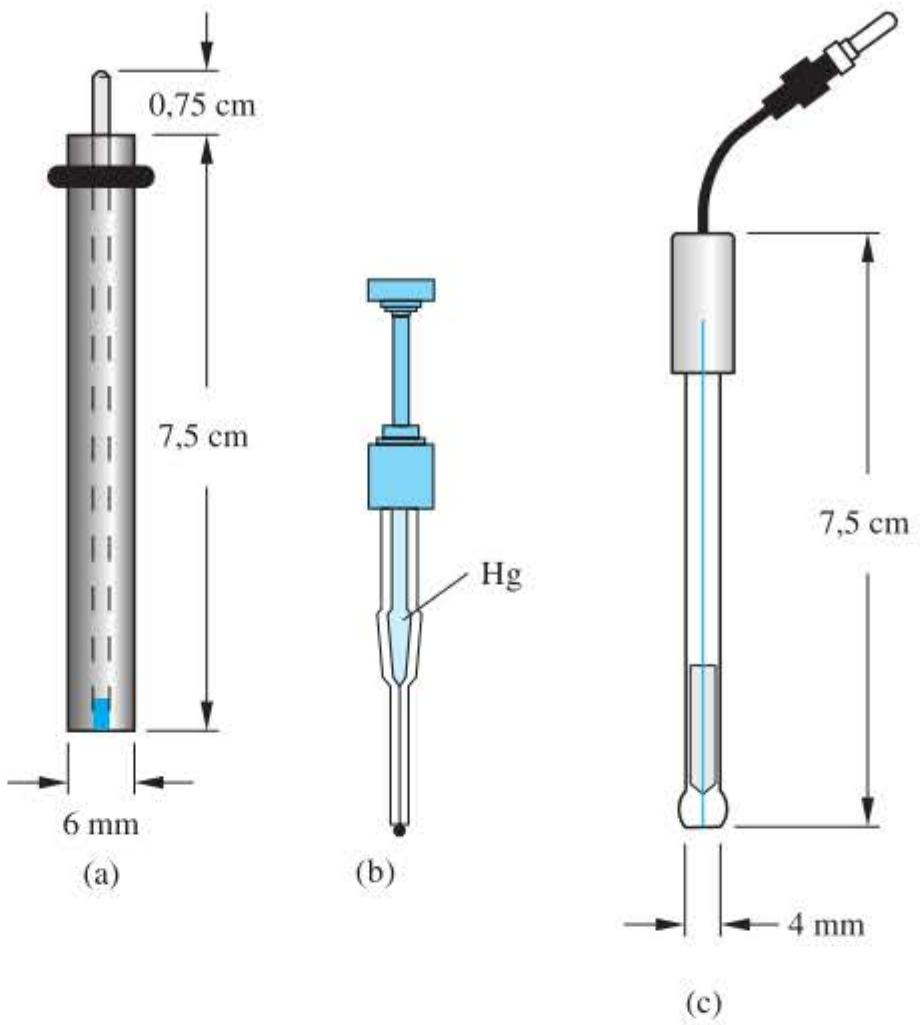
La **figure 23-3c** montre un exemple de microélectrode commerciale. Ces électrodes sont composées d'une fibre ou d'un fil de métal de faible diamètre (5 à 100 µm) scellé dans un tube en verre trempé. L'extrémité aplatie de la microélectrode est polie avec de la pâte diamantée ou une suspension d'alumine jusqu'à la brillance d'un miroir. La connexion électrique est une broche dorée de 0,060 pouce (0,152 cm). Il existe des microélectrodes en divers matériaux, comme des fibres de carbone, du platine, de l'or et de l'argent. On peut utiliser d'autres matériaux dans des microélectrodes, pour autant qu'ils soient disponibles sous forme de fils ou de fibres et adhèrent bien aux résines époxy. L'électrode représentée mesure environ 7,5 cm de long et a un diamètre extérieur de 4 mm.

Historiquement, on appelait **microélectrodes** des électrodes de travail dont les aires étaient inférieures à quelques millimètres carrés. Ces derniers temps, ce terme correspond plutôt à des électrodes de l'ordre du micromètre. Anciennement, on appelait parfois ces électrodes des **ultramicroélectrodes**.

---

[5] Beaucoup d'électrodes de travail décrites dans ce chapitre ont des dimensions de l'ordre du millimètre. Actuellement, on porte un grand intérêt aux études sur des électrodes de l'ordre du micromètre ou moins. On appellera ces électrodes des *microélectrodes*. Ces électrodes présentent plusieurs avantages sur les électrodes de travail classiques. On décrira quelques-unes des caractéristiques particulières des microélectrodes dans le paragraphe 23I.

* N.d.tr. : en anglais : *hanging mercury drop electrode (HMDE)*.



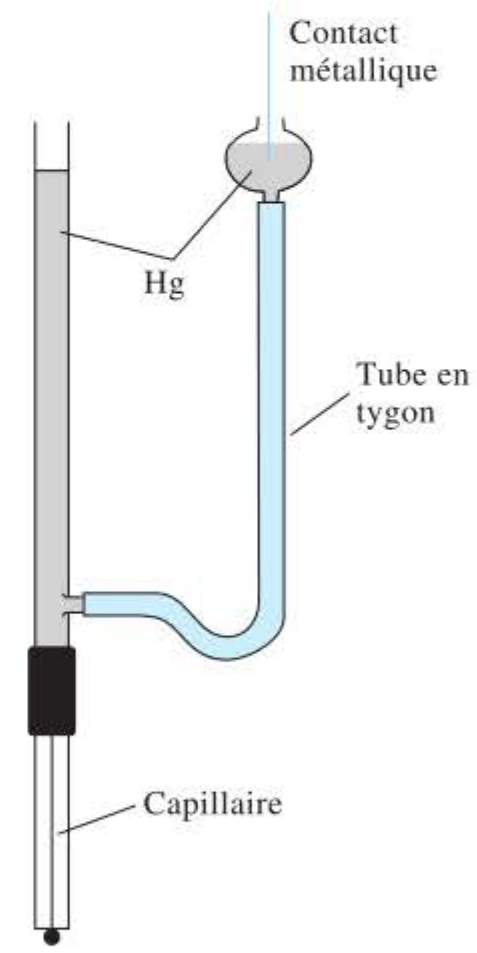


Figure 23-3 Quelques électrodes voltampérométriques courantes : (a) électrode à disque, (b) électrode de mercure à goutte pendante, (c) microélectrode, (d) électrode à écoulement de type sandwich, (e) électrode de mercure à goutte tombante. (Reproduit avec autorisation de Bioanalytic Systems, Inc., West Lafayette, IN.)

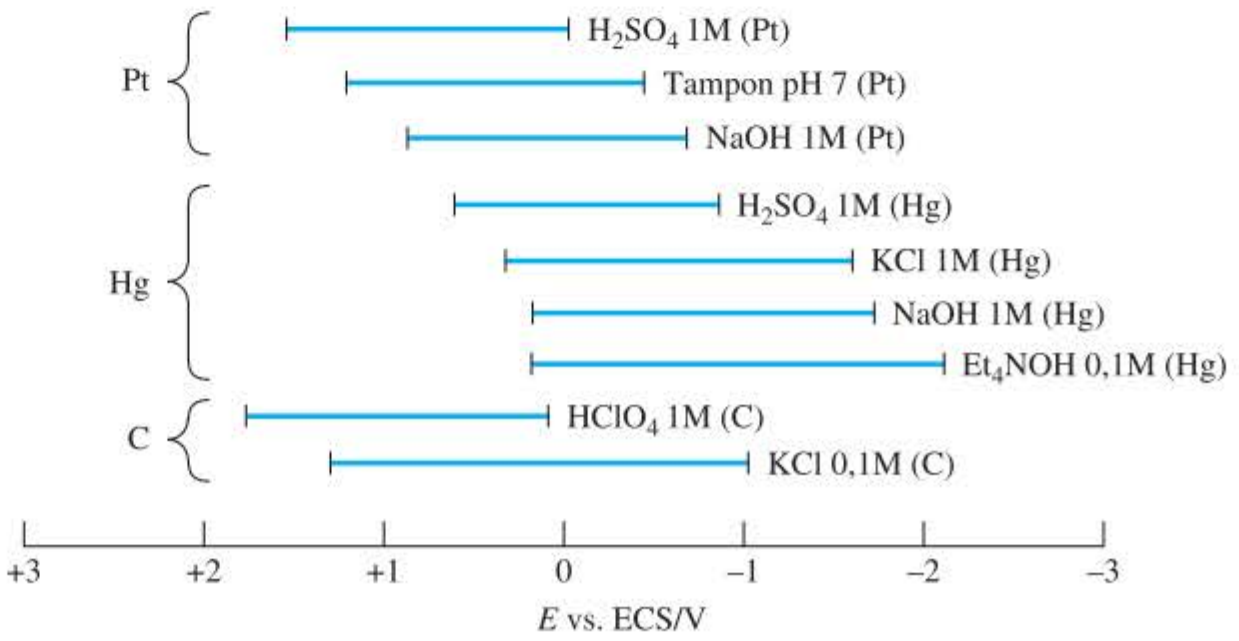


Figure 23-4 Domaines de potentiels pour trois types d'électrodes dans divers électrolytes supports. (A. J. Bard et L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods,* 2e éd., New York : Wiley, 2001, 4e de couverture. Avec autorisation de John Wiley & Sons, Inc.)

La **figure 23-3d** représente une électrode commerciale de type « sandwich », utilisée pour la voltampérométrie (ou ampérométrie) en flux continu. Le bloc de mesure est en polyétheréthercétone (*PEEK*) et est disponible en plusieurs formats comprenant plusieurs tailles d'électrode (3 mm et 6 mm, voir la zone bleutée sur la figure) et plusieurs dispositions de réseau (double 3 mm et quadruple 2 mm). Les diagramme des figures 23-15 et 23-16 montrent comment utiliser les électrodes dans les systèmes en flux continu. Les électrodes de travail peuvent être en carbone vitreux, en pâte de carbone, en or, en cuivre, en nickel, en platine ou en d'autres matériaux appropriés.

La **figure 23-3e** montre une électrode de mercure à goutte tombante* qui a été utilisée dans les premières expériences polarographiques. Elle est constituée d'un fin capillaire d'environ 10 cm (diamètre intérieur ≈ 0,05 mm) à travers lequel le mercure est poussé par gravitation par une colonne de mercure d'environ 50 cm. Le diamètre du capillaire est tel qu'une nouvelle goutte se forme après environ 5 s. Le diamètre de la goutte, très reproductible, est compris entre 0,3 et 1 mm. La durée de vie de la goutte peut être contrôlée par un marteau électromécanique qui détache les gouttes après un intervalle de temps fixé arbitrairement. De plus, il se forme une nouvelle surface reproductible chaque fois qu'une nouvelle goutte se forme. La reproductibilité de la nouvelle surface est importante parce que les courants mesurés en voltampérométrie sont très sensibles à la pureté et à la présence d'irrégularités.

L'électrode de mercure à goutte tombante a une forte surtension pour la réduction de H^+ et une surface métallique qui se renouvelle à chaque goutte. On atteint très rapidement des courants reproductibles avec l'électrode de mercure à goutte tombante.

23B-2 Les électrodes modifiées[6]

Un domaine de recherche intense en électrochimie porte sur le développement d'électrodes obtenues par modification chimique de substrats conducteurs. Ces électrodes sont conçues pour posséder un grand nombre de fonctions. Pour obtenir ces modifications, on adsorbe de manière irréversible des substances qui ont des fonctions chimiques voulues, on forme des liens covalents entre des composés et la surface, ou on recouvre l'électrode avec un film de polymère ou d'une autre substance.

Les électrodes modifiées peuvent avoir de nombreuses applications. On s'est d'abord intéressé au domaine de l'électrocatalyse, où l'on a mis au point des électrodes capables de réduire l'oxygène en eau pour les utiliser dans des piles à combustible et des batteries. Une autre application concerne la production de composants électrochromiques qui changent de couleur au cours d'une oxydation ou d'une réduction. On utilise ces composants dans des systèmes d'affichages ou dans des fenêtres et des miroirs « intelligents ». Des dispositifs électrochimiques qui pourraient servir de composants électroniques moléculaires, comme des diodes ou des transistors, font également l'objet de nombreuses études. Enfin, l'utilisation analytique la plus importante de ces électrodes concerne les senseurs qui sont conçus pour être sélectifs envers une espèce ou un groupement fonctionnel particulier.

23B-3 Les voltampérogrammes

La **figure 23-5** montre un voltampérogramme à balayage linéaire pour une électrolyse avec agitation impliquant la réduction d'un analyte A en un produit P à une électrode à film de mercure. L'électrode de travail est connectée à la borne négative du générateur de rampe de sorte que les potentiels appliqués sont de signe négatif, tout comme les courants. Dans cette simulation d'expérience, la solution est environ 10^{-4} M en A,

*N.d.tr. : en anglais : *dropping mercury electrode (DME).*

[6]Pour plus d'informations, voir R. W. Murray, "*Molecular Design of Electrode Surfaces*", dans *Techniques in Chemistry*, Vol. 22, W. Weissberger, éd. fondateur., New York : Wiley, 1992 ; A. J. Bard, *Integrated Chemical Systems*, New York : Wiley, 1994.

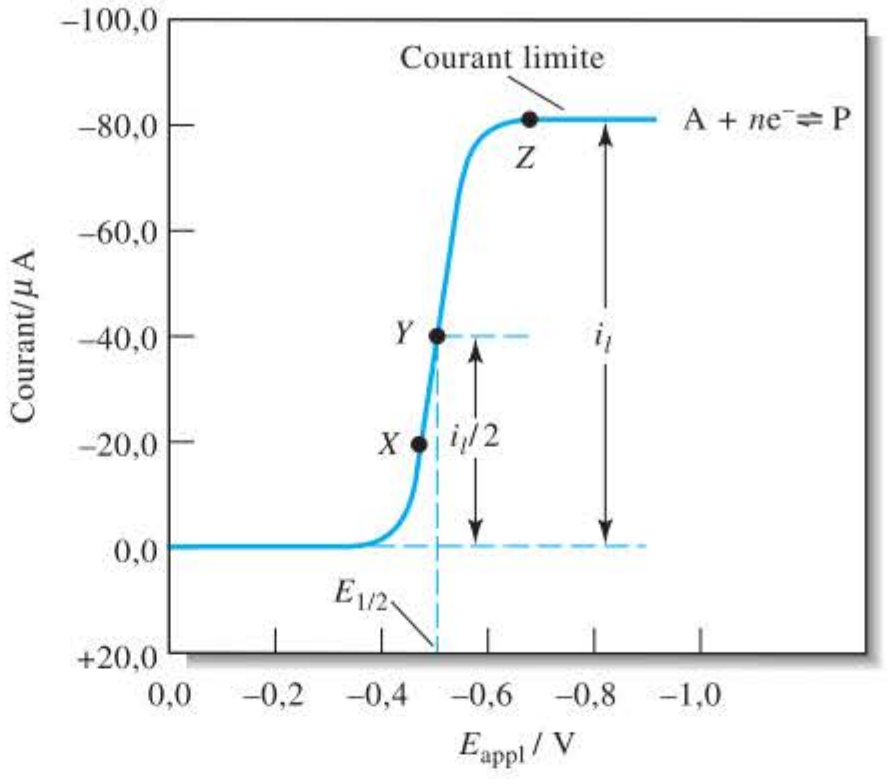


Figure 23-5 Voltampérogramme à balayage en potentiel linéaire observé lors de la réduction d'une espèce hypothétique A qui forme un produit P. Le courant limite i_l est proportionnel à la concentration en analyte et est utilisé à des fins analytiques. Le potentiel de demi-vague $E_{1/2}$ est le potentiel pour lequel le courant i vaut $i_l/2$. Le potentiel de demi-vague dépend du potentiel standard de la demi-réaction et est souvent utilisé pour identifier les constituants d'une solution.

0,0 M en P et 0,1 M en KCl qui sert d'électrolyte support. La demi-réaction à l'électrode de travail est la réaction réversible

$$A + ne^- \rightleftharpoons P \qquad E^0 = -0{,}26\ V \tag{23-1}$$

Pour simplifier l'écriture, on a omis les charges de A et de P.

Une **vague voltampérométrique** est une courbe en forme de S que présentent les graphiques courant-tension en voltampérométrie.

Le voltampérogramme obtenu lors d'un balayage en potentiel lent (quelques millivolts par seconde) est une courbe sigmoïdale (en forme de S) que l'on appelle **vague voltampérométrique**. Le courant constant au-delà de la montée (point *Z* de la figure 23-5) est appelé le **courant limite** i_l car il est limité par la vitesse maximale à laquelle le réactif peut être amené à la surface de l'électrode par les processus de transport de matière. En général, le courant limite est directement proportionnel à la concentration du réactif et on peut écrire

Le **courant limite** est la hauteur du plateau de courant observé au sommet d'une vague voltampérométrique. Il s'observe parce que la concentration en analyte à la surface de l'électrode tombe à zéro. À ce moment, la vitesse de transport de matière est maximale.

$$i_l = kc_A \tag{23-2}$$

où c_A est la concentration de l'analyte et k est une constante. La voltampérométrie quantitative à balayage linéaire est basée sur cette relation.

Le potentiel pour lequel le courant est égal à la moitié de sa valeur limite est appelé le **potentiel de demi-vague** et est représenté par le symbole $E_{1/2}$. Après correction pour le potentiel d'électrode de référence (0,242 V pour une électrode au calomel saturé), le potentiel de demi-vague dépend du potentiel standard de la demi-réaction mais n'est pas nécessairement identique à lui. Les potentiels de demi-vague sont souvent utilisés pour identifier les constituants d'une solution.

Le **potentiel de demi-vague** est le potentiel auquel le courant vaut la moitié du courant limite.

Pour obtenir des courants limites reproductibles en des temps raisonnables, il faut agiter le milieu de manière continue et reproductible. La voltampérométrie à balayage linéaire avec agitation est appelée **voltampérométrie hydrodynamique**. Dans ce chapitre, on va porter notre attention sur la voltampérométrie hydrodynamique.

La **voltampérométrie hydrodynamique** est un type de voltampérométrie où la solution d'analyte est continuellement agitée.

23C LA VOLTAMPÉROMÉTRIE HYDRODYNAMIQUE

La voltampérométrie hydrodynamique se présente sous plusieurs versions. Dans l'une d'elles, on agite vigoureusement la solution qui est en contact avec une électrode fixe. La **figure 23-6** montre une cellule de voltampérométrie hydrodynamique où l'on agite la solution avec un simple agitateur magnétique. On peut aussi faire tourner l'électrode de travail dans la solution à une vitesse élevée constante (voir figure 23-19). Une autre technique consiste à faire s'écouler une solution d'analyte dans un tube où l'électrode de travail est insérée (voir figures 23-15 et 23-16). Ce procédé est de plus en plus utilisé

pour la détection d'analytes oxydables ou réductibles à la sortie d'une colonne de chromatographie liquide (voir paragraphe 33A-5).

Comme on l'a vu dans le paragraphe 22A-2, au cours d'une électrolyse, l'apport de réactif à la surface d'une électrode est régi par trois mécanismes : (1) la migration causée par l'action d'un champ électrique, (2) la convection résultant de l'agitation d'ensemble du milieu et (3) la diffusion due aux différences de concentration entre le film de liquide à la surface de l'électrode et le cœur de la solution. En voltampérométrie, on minimise l'effet de la migration en ajoutant un excès d'un électrolyte support inactif. Lorsque la concentration de cet électrolyte support est de 50 à 100 fois supérieure à celle de l'analyte, la fraction du courant total transportée par l'analyte (pour autant qu'il soit chargé) tend vers zéro, de sorte que la migration n'influence plus la valeur du courant limite.

❮ Les trois processus de transport de matière sont la diffusion, la migration et la convection.

23C-1 Profils de concentration à la surface de l'électrode

Dans cette discussion, on considère que la réaction d'électrode de l'équation 23-1 se produit à la surface d'une électrode recouverte de mercure, dans une solution d'analyte A qui contient un excès d'électrolyte support. On admet également que la concentration initiale de A vaut c_A, que celle du produit P est nulle, et que P est soluble en solution. Enfin, on suppose que la réaction de réduction est rapide et réversible, de sorte que les concentrations de A et de P dans le film de solution immédiatement adjacent à l'électrode sont données à tout instant par l'équation de Nernst :

$$E_{appl} = E^0_{A/P} - \frac{0,0592}{n} \log \frac{c^0_P}{c^0_A} - E_{réf} \qquad (23\text{-}3)$$

où E_{appl} est la différence de potentiel appliquée entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, $E^0_{A/P}$ est le potentiel standard de la demi-réaction, et c^0_P et c^0_A sont les concentrations de P et de A *à la surface de l'électrode*. On admet enfin que, en raison de la très petite taille de l'électrode, la durée très courte de l'électrolyse ne modifie pratiquement pas la concentration en cœur de solution. Par conséquent, c_A, la concentration de A au cœur de la solution, reste pratiquement constante, et il en va de même pour c_P, la concentration de P qui reste pratiquement nulle ($c_P \approx 0$).

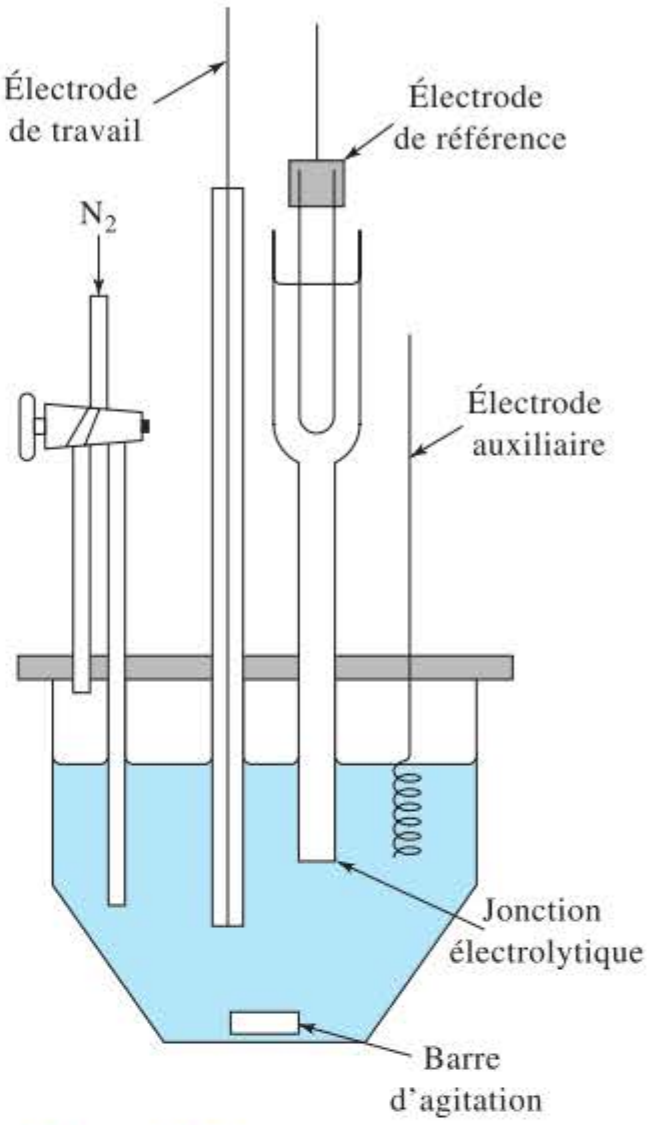


Figure 23-6 Cellule à 3 électrodes pour la voltampérométrie hydrodynamique.

❮ L'utilisation, même répétée, d'une petite électrode ne modifie pas significativement la concentration de la solution d'analyte pendant une expérience voltampérométrique.

Profils d'électrodes planes en solutions non agitées

Pour décrire le comportement d'une électrode dans cette solution sous conditions hydrodynamiques, il est intéressant de considérer ce qui se produit lorsqu'on applique un potentiel à une électrode plane, comme celle que montre la figure 23-3a, en absence de convection – donc dans une solution non agitée – et de migration. Dans ces conditions, le transport de masse de l'analyte à la surface de l'électrode n'est régi que par la diffusion.

Admettons que l'on applique un saut de potentiel E_{appl} à l'électrode de travail pendant un temps t, comme le montre la **figure 23-7a**, et que E_{appl} soit assez grand pour que le rapport c^0_P/c^0_A dans l'équation 23-3 soit d'au moins 1000. Dans ces conditions, la concentration de A à la surface de l'électrode est pratiquement réduite aussitôt à zéro ($c^0_A \rightarrow 0$). La figure 23-7b montre la réponse en courant à ce saut de potentiel. Au début, le courant augmente jusqu'à une valeur maximale qui permet de transformer en P pratiquement tout le A de la couche superficielle de solution. La diffusion depuis le cœur de solution ramène alors du A dans cette couche superficielle où la réduction continue. Toutefois, le courant nécessaire pour maintenir la concentration de A au niveau requis par l'équation 23-3 diminue rapidement au cours du temps parce que A doit effectuer un parcours de plus en plus grand pour atteindre la couche superficielle où il peut être réduit. Dès lors, comme on le voit sur la figure 23-7b, le courant chute rapidement après sa montée initiale.

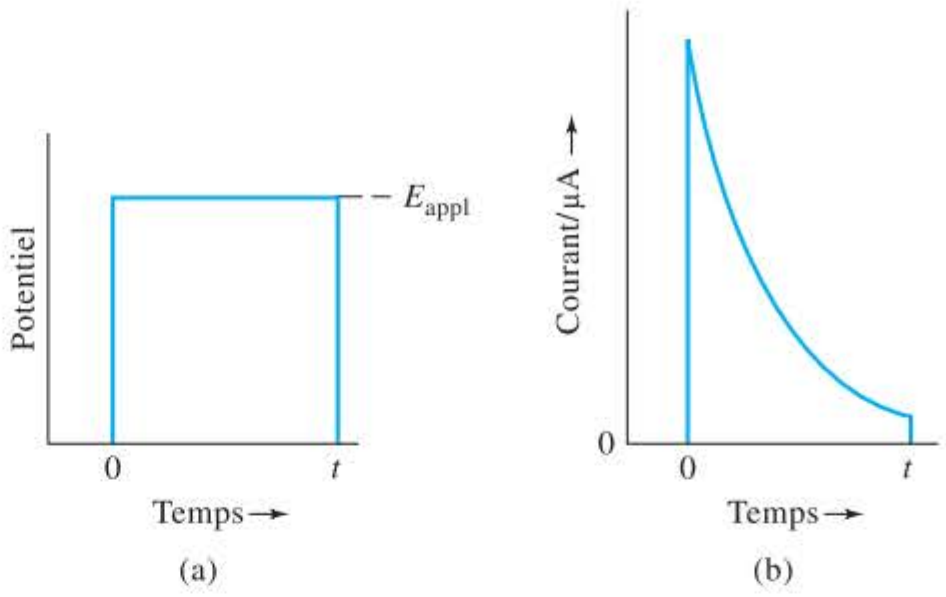


Figure 23-7 Réponse en courant à un saut de potentiel pour une électrode plane dans une solution non agitée. (a) Potentiel d'excitation. (b) Réponse en courant.

La **figure 23-8** montre les profils de concentration de A et de P après 0, 1, 5 et 10 ms d'électrolyse. Dans cet exemple, les concentrations de A (en noir) et de P (en bleu) sont portées en fonction de la distance à la surface de l'électrode. Le graphique de gauche montre que la solution est homogène avant l'application du saut de potentiel avec c_A, la concentration en A à la surface de l'électrode comme en cœur de solution, et c_P, la concentration en P qui est nulle dans ces deux régions. Une milliseconde après l'application du potentiel, les profils ont changé de manière spectaculaire. À la surface de l'électrode, la concentration en A a été pratiquement réduite à zéro alors que la concentration en P a augmenté pour atteindre une valeur égale à la concentration initiale en A, donc $c_P = c_A^0$. En s'éloignant de la surface, la concentration en A augmente linéairement avec la distance et tend vers c_A à environ 0,01 mm de la surface. Une diminution linéaire de la concentration de P se produit dans la même région. Comme le montre la figure, au cours du temps, ces gradients de concentration s'étendent de plus en plus dans la solution. Le courant i requis pour produire ces gradients est proportionnel à la pente des portions de droite de la figure 23-8b, c'est-à-dire

$$i = nFAD_A\left(\frac{\partial c_A}{\partial x}\right) \tag{23-4}$$

où i est le courant en ampères, n est le nombre de moles d'électrons par mole d'analyte, F est le faraday, A est l'aire de l'électrode en cm^2, D_A est le coefficient de diffusion de A en cm^2s^{-1} et c_A est la concentration en A en mol cm^{-3}. Comme le montre la figure, les

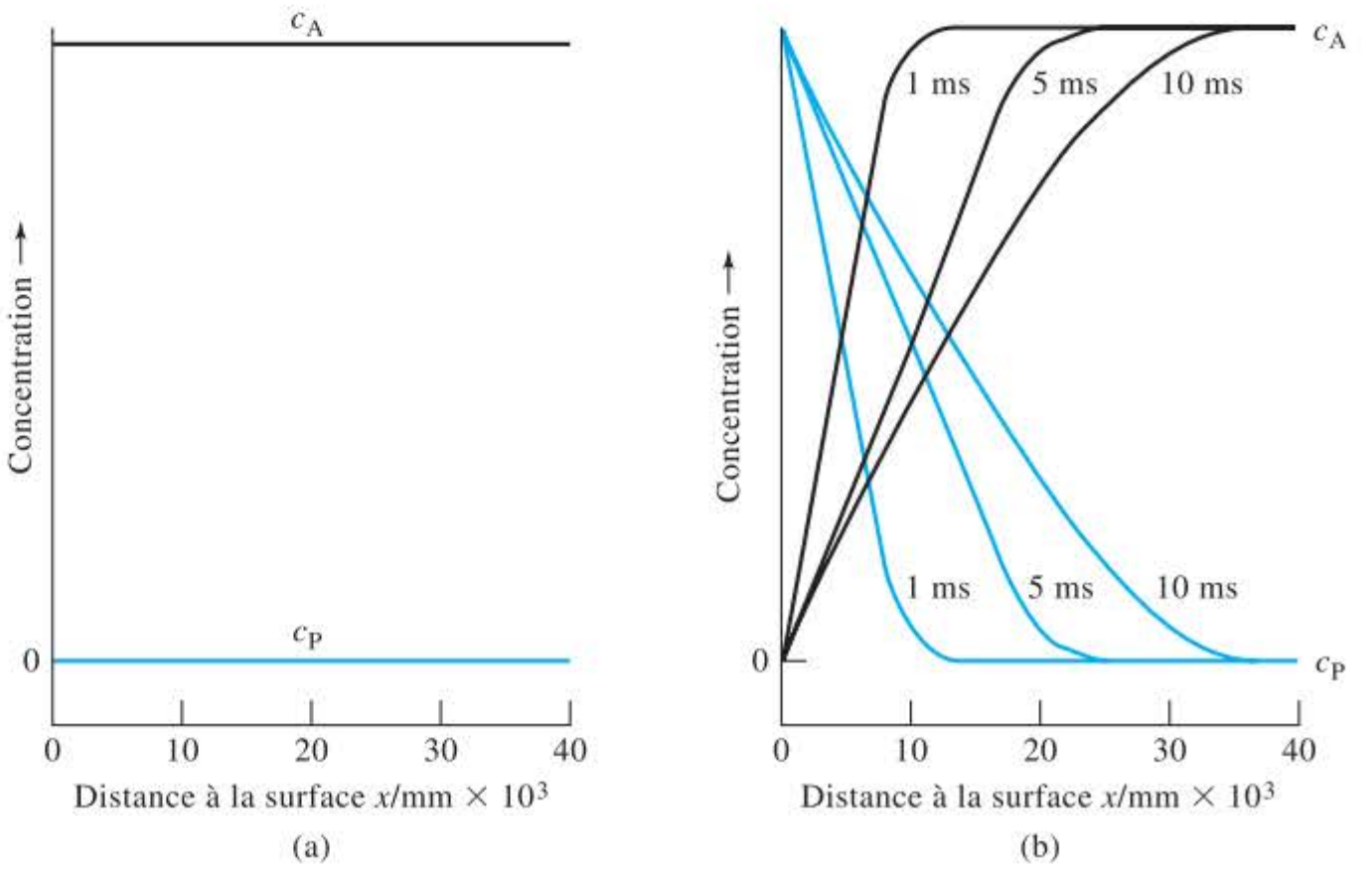


Figure 23-8 Profils de concentration au cours de la réduction contrôlée par diffusion de A pour donner P à une électrode plane. (a) E_{appl} = 0 V. (b) E_{appl} = point Z sur la figure 23-5. Temps passé : 1, 5 et 10 ms.

pentes ($\partial c_A/\partial x$) diminuent au cours du temps, comme le courant. On appelle *flux* le produit $D_A(\partial c_A/\partial x)$ qui est le nombre de moles de A par unité de temps par aire unitaire diffusant vers l'électrode.

Il n'est pas pratique d'obtenir des courants limites avec des électrodes planes en solutions non agitées parce que les courants diminuent continuellement au cours du temps car les pentes des profils de concentrations deviennent plus petites.

Profils d'électrodes en solutions agitées

Examinons les profils concentration-distance lorsqu'on effectue la réduction décrite dans le paragraphe précédent à l'aide d'une électrode plongée dans une solution soumise à une agitation vigoureuse. Pour comprendre l'effet de l'agitation, on développe une représentation des divers types d'écoulement liquide dans une solution agitée contenant une petite électrode plane. Comme le montre la **figure 23-9**, on peut distinguer deux modes d'écoulement qui dépendent de la vitesse du flux. **L'écoulement laminaire** s'observe à faible vitesse et présente un mouvement régulier, comme on le voit à gauche de la figure. Par contre, **l'écoulement turbulent** se produit à grande vitesse avec des mouvements désordonnés, comme on le voit à droite. Dans une cellule électrochimique sous agitation, il y a une région d'écoulement turbulent au cœur de la solution, loin de l'électrode, et une zone d'écoulement laminaire près de l'électrode. Ces régions sont illustrées sur la **figure 23-10**. Dans la zone d'écoulement laminaire, les couches de liquide glissent l'une sur l'autre parallèlement à la surface de l'électrode. Tout près de

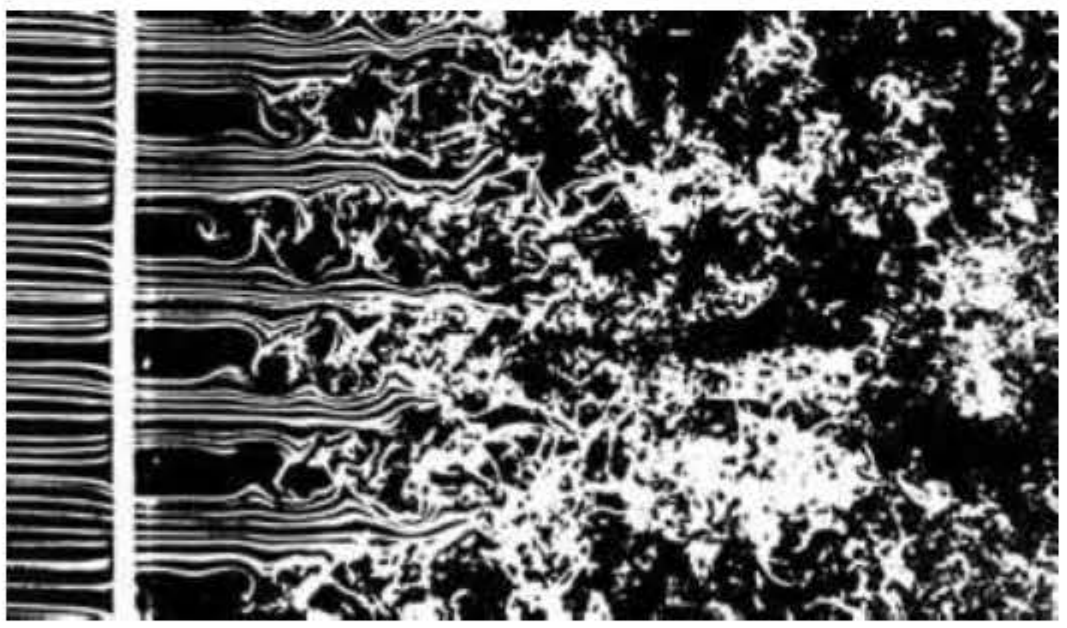


Figure 23-9 Visualisation de types de flux dans un liquide en écoulement. L'écoulement laminaire observé à gauche devient un écoulement turbulent quand la vitesse moyenne augmente. Dans un écoulement turbulent, le mouvement des molécules est irrégulier, en zigzag, avec des volutes et des tourbillons. Dans un écoulement laminaire, les lignes de flux sont stables comme si des feuillets de liquide glissaient régulièrement les uns sur les autres. (D'après *An Album of Fluid Motion*, rassemblé par Milton Van Dyke, N° 152, photo de Thomas Corke et Hassan Nagib, Stanford, CA : Parabolic Press, 1982.)

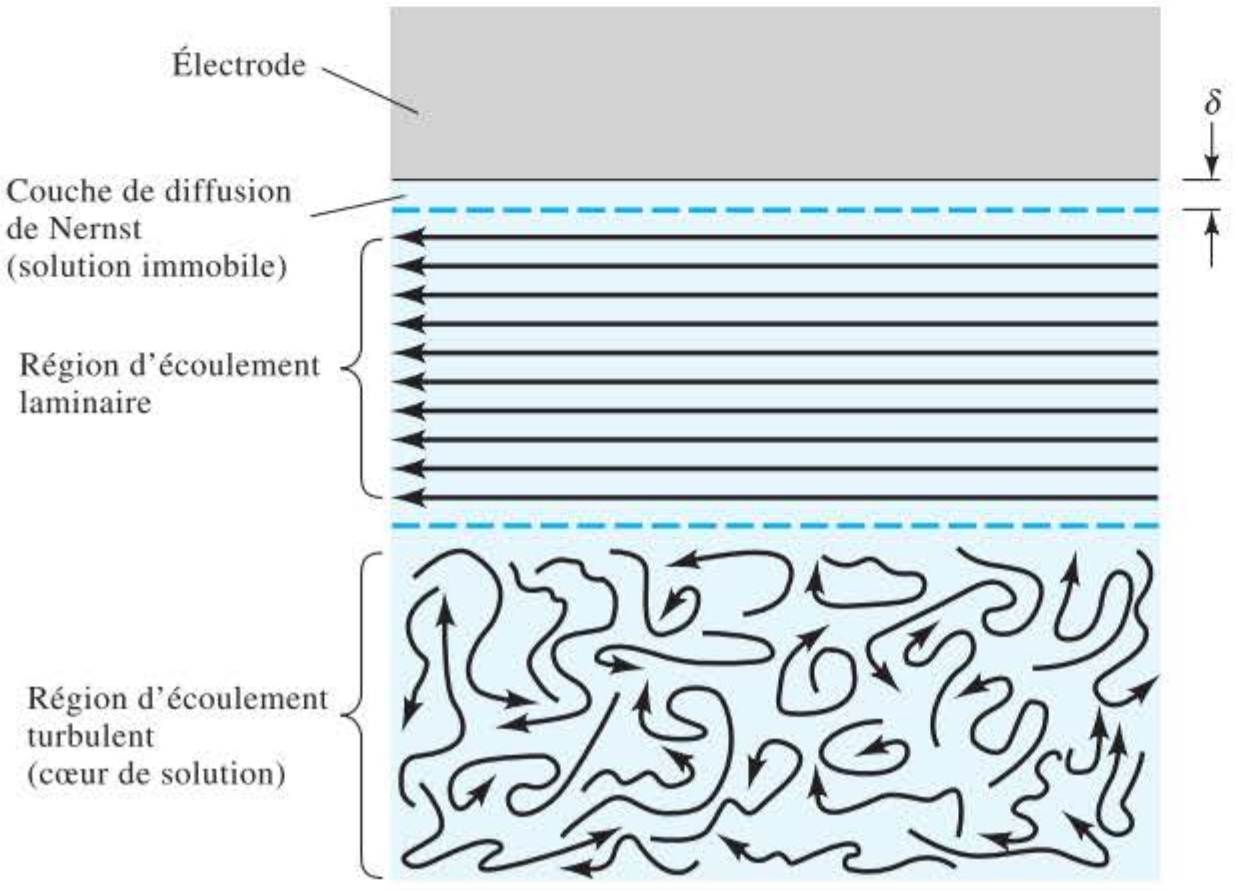


Figure 23-10 Modes d'écoulement selon la distance à une électrode de travail en voltampérométrie hydrodynamique.

l'électrode, à une distance δ de la surface, les forces de friction sont telles qu'il se forme une zone où la vitesse d'écoulement est pratiquement nulle. Cette mince couche de solution immobile est appelée la **couche de diffusion de Nernst**. C'est seulement dans cette couche de diffusion que les concentrations du réactif et du produit varient en fonction de la distance à la surface de l'électrode et qu'il y a des gradients de concentration. En d'autres termes, dans les régions d'écoulement laminaire et d'écoulement turbulent, la convection maintient la concentration de A à sa valeur initiale et la concentration de P à une valeur extrêmement faible.

La **figure 23-11** représente les profils de concentration de A et P aux trois potentiels *X*, *Y* et *Z* de la figure 23-5. Sur la figure 23-11a, la solution est divisée en deux régions. L'une correspond au cœur de solution et comprend les zones d'écoulement laminaire et turbulent montrés sur la figure 23-10, où le transport de matière s'effectue par convection mécanique induite par l'agitateur. La concentration de A dans toute cette région est égale à c_A, alors que c_P est pratiquement nul. La seconde région est la couche de diffusion de Nernst, qui est directement adjacente à la surface de l'électrode et a une épaisseur δ. En général, δ est compris entre 0,01 et 0,001 cm, selon l'efficacité de l'agitation et la viscosité du liquide. À l'intérieur de la couche statique de diffusion, le transport de matière s'effectue uniquement par diffusion, tout comme dans la

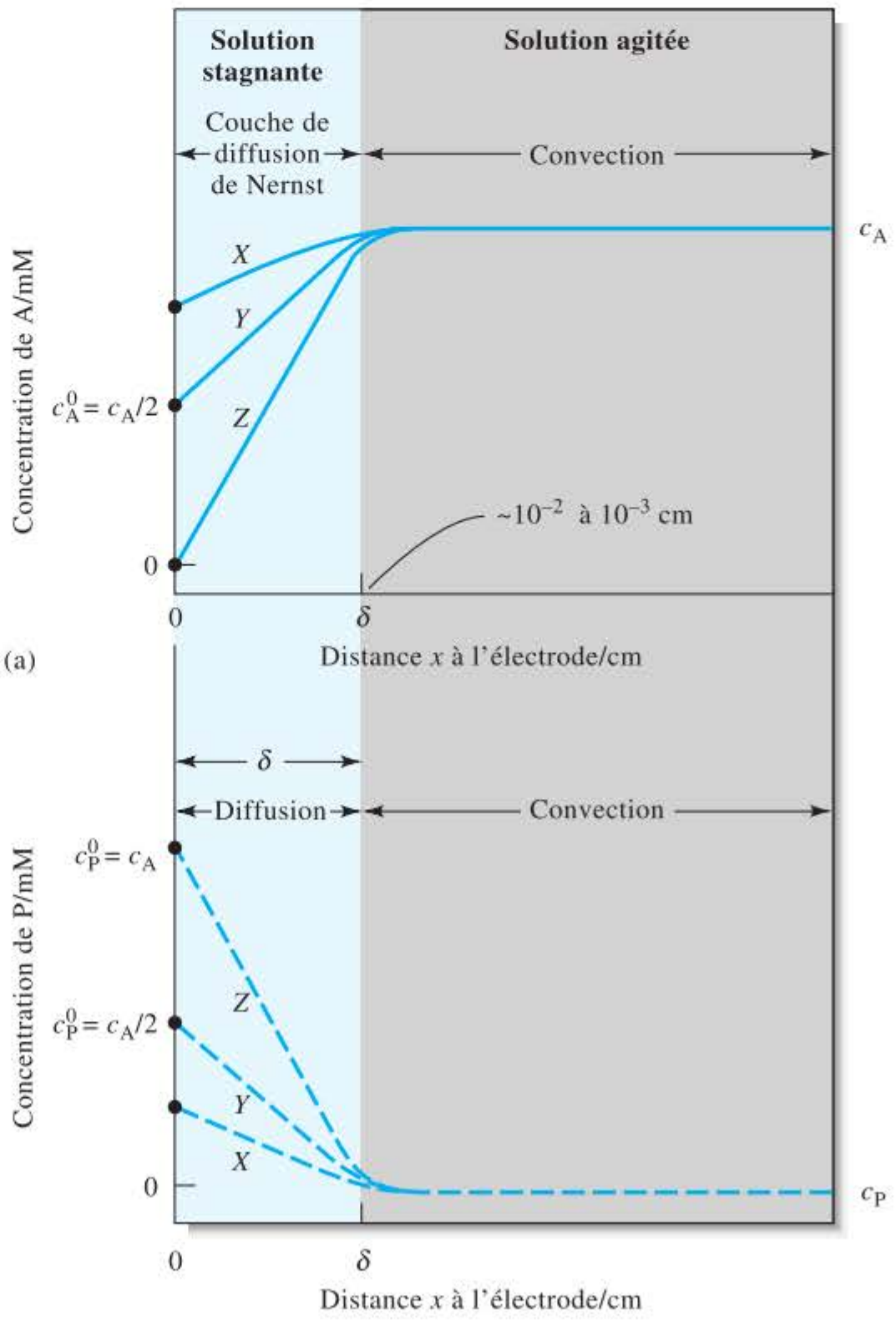


Figure 23-11 Profils des concentrations à l'interface électrode-solution pendant l'électrolyse $A + ne^- \rightleftharpoons P$ dans une solution de A sous agitation. Voir la figure 23-5 pour les potentiels correspondant aux courbes *X*, *Y* et *Z*.

solution non agitée. Toutefois, dans la solution agitée, la diffusion se limite à une mince couche de liquide qui, même au cours du temps, ne peut s'étendre indéfiniment à toute la solution. Il en résulte que des courants stationnaires contrôlés par la diffusion s'établissent très rapidement après l'application d'une tension où survient le processus rédox.

Comme le montre la figure 23-11, au potentiel *X*, la concentration d'équilibre de A à la surface de l'électrode est réduite à environ 80% de sa valeur initiale, alors que la concentration d'équilibre de P a augmenté d'une quantité équivalente, soit $c_P^0 = c_A - c_A^0$. Au potentiel *Y*, qui est le potentiel de demi-vague, les concentrations des deux espèces à la surface sont approximativement les mêmes et valent $c_A/2$. Enfin, au potentiel *Z* et au-delà, la concentration superficielle de A tend vers zéro alors que celle de P tend vers c_A. Ainsi, aux potentiels plus négatifs que *Z*, pratiquement tous les ions A qui atteignent l'électrode y sont instantanément réduits en P. Comme le montre la figure 23-11b, aux potentiels supérieurs à *Z*, la concentration de P dans la couche superficielle reste constante et égale à $c_P^0 = c_A$ à cause de la diffusion de P vers la région agitée.

23C-2 Courants voltampérométriques

En tout point de l'électrolyse, le courant dont on vient de discuter est corrélé à la vitesse de transport de A de la frontière externe de la couche de diffusion jusqu'à la surface de l'électrode. Puisque le produit de l'électrolyse P quitte la surface de l'électrode par diffusion et est finalement évacué par convection, il faut un courant constant pour maintenir les concentrations superficielles requises par l'équation de Nernst. Toutefois, la convection assure un apport constant de A à la limite externe de la couche de diffusion. C'est pourquoi il en résulte un courant stationnaire qui est déterminé par le potentiel appliqué. Ce courant est une mesure quantitative de la vitesse d'arrivée de A à la surface de l'électrode, et cette vitesse est donnée par $\partial c_A/\partial x$, où x est la distance à la surface de l'électrode. On réalise ainsi un état stationnaire dont le profil est fonction du potentiel appliqué.

Notez que $\partial c_A/\partial x$ dans l'équation 23-4 est la pente de la partie initiale des profils de concentration de la figure 23-11a et que ces pentes sont approximativement égales à $(c_A - c_A^0)/\delta$. Quand cette approximation est valable, l'équation 23-4 se réduit à

$$i = \frac{nFAD_A}{\delta}\left(c_A - c_A^0\right) \tag{23-5}$$

L'équation 23-5 montre que, à mesure que c_A^0 diminue à potentiel appliqué croissant, le courant augmente en valeur absolue jusqu'à ce que cette concentration tende vers zéro, point à partir duquel le courant devient constant et indépendant du potentiel appliqué. Dès lors, lorsque $c_A^0 \rightarrow 0$, le courant atteint sa valeur limite i_l et l'équation 23-5 se simplifie en

$$|i_l| = \frac{nFAD_A}{\delta}c_A \tag{23-6}$$

Cette dérivation est basée sur un modèle très simplifié de la couche de diffusion, dans la mesure où l'interface entre la couche mobile et la couche stationnaire est considérée comme un frontière abrupte où cesse le transport par convection et où commence le transport par diffusion. Ce modèle simplifié fournit toutefois une approximation raisonnable de la relation entre le courant et les paramètres dont il dépend.

DÉFI : Montrez que les unités de l'équation 23-6 sont des ampères si les unités des grandeurs dans cette équation sont les suivantes :

Grandeur	Unité
n	mol électrons/mol analyte
F	coulomb/mol électrons
A	cm^2
D_A	cm^2/s
c_A	mol analyte/cm^3
δ	cm

Relations courant-tension pour les réactions réversibles

Pour établir l'équation de la courbe de réduction d'allure sigmoïdale de la figure 23-5, on soustrait l'équation 23-5 de l'équation 23-6, ce qui donne

$$c_{\mathrm{A}}^{0} = \frac{i_l - i}{nFAD_{\mathrm{A}} / \delta} \tag{23-7}$$

On peut également exprimer la concentration superficielle de P en fonction du courant par une relation analogue à l'équation 23-5 :

$$i = \frac{nFAD_{\mathrm{P}}}{\delta}\left(c_{\mathrm{P}} - c_{\mathrm{P}}^{0}\right) \tag{23-8}$$

Notez que D_{P} est le coefficient de diffusion de P. Toutefois, on a vu précédemment que, pendant toute la durée de l'électrolyse, la concentration de P est pratiquement nulle dans le cœur de solution, et par conséquent, si $c_{\mathrm{P}} \approx 0$,

$$i = \frac{nFAD_{\mathrm{P}}}{\delta} c_{\mathrm{P}}^{0} \tag{23-9}$$

En réorganisant cette équation, on obtient

$$c_{\mathrm{P}}^{0} = \frac{i}{nFAD_{\mathrm{P}} / \delta} \tag{23-10}$$

En combinant les équations 23-7 et 23-10 avec l'équation 23-3, on obtient

Les **potentiels de demi-vague** permettent d'identifier un couple rédox.

$$E_{\mathrm{appl}} = E_{\mathrm{A/P}}^{0} - \frac{0{,}0592}{n}\log\frac{D_{\mathrm{A}}}{D_{\mathrm{P}}} - \frac{0{,}0592}{n}\log\frac{i}{i_l - i} - E_{\mathrm{réf}} \tag{23-11}$$

Lorsque $i = i_l/2$, le troisième terme du membre de droite de cette équation s'annule et $E_{\mathrm{appl}} = E_{1/2}$, le **potentiel de demi-vague**, pour lequel le courant est égal à la moitié de sa valeur limite, soit

$$E_{\mathrm{appl}} = E_{1/2} = E_{\mathrm{A/P}}^{0} - \frac{0{,}0592}{n}\log\frac{D_{\mathrm{A}}}{D_{\mathrm{P}}} - E_{\mathrm{réf}} \tag{23-12}$$

En combinant cette expression avec l'équation 23-11, on obtient une expression pour le voltampérogramme de la figure 23-5 :

$$E_{\mathrm{appl}} = E_{1/2} - \frac{0{,}0592}{n}\log\frac{i}{i_l - i} \tag{23-13}$$

Un processus électrochimique tel que $A + ne^- \rightleftharpoons P$ est dit **réversible** s'il suit la loi de Nernst dans les conditions de l'expérience. Dans un système **totalement irréversible**, soit la réaction directe, soit la réaction inverse est suffisamment lente pour être totalement négligée. Dans un système **partiellement réversible**, la réaction dans un sens est beaucoup plus lente que dans l'autre, mais n'est pas totalement négligeable. Un processus qui paraît réversible sur une courte période peut montrer des signes d'irréversibilité lorsqu'on augmente la vitesse de balayage en potentiel.

La valeur du rapport $D_{\mathrm{A}}/D_{\mathrm{P}}$ dans les équations 23-11 et 23-12 étant usuellement proche de l'unité, on peut écrire pour l'espèce A

$$E_{1/2} \approx E_{\mathrm{A/P}}^{0} - E_{\mathrm{réf}} \tag{23-14}$$

Relations courant-tension pour les réactions irréversibles

De nombreux processus d'électrode, surtout ceux qui sont associés aux systèmes organiques, sont partiellement ou totalement irréversibles, ce qui se traduit en voltampérométrie par des vagues étalées et moins bien définies. La description quantitative de ces vagues nécessite un terme supplémentaire dans l'équation 23-12 incluant l'énergie d'activation de la réaction pour tenir compte de la cinétique du processus d'électrode.

Les potentiels de demi-vague pour les réactions irréversibles ne sont pas directement liés aux potentiels standard, mais les courants limites de diffusion sont proportionnels à la concentration. Par conséquent, beaucoup de réactions irréversibles peuvent être adaptées à l'analyse quantitative.

Voltampérogrammes de mélanges de réactifs

En général, les espèces électroactives d'un mélange se comportent indépendamment l'une de l'autre à l'électrode. Le voltampérogramme d'un mélange est donc simplement la somme des vagues des composants individuels. La **figure 23-12** représente les voltampérogrammes de mélanges à deux constituants. Les potentiels de demi-vague des deux réactifs diffèrent d'environ 0,1 V dans la courbe *A* et d'environ 0,2 V dans la courbe *B*. Un seul voltampérogramme peut suffire pour analyser quantitativement deux ou plusieurs espèces à condition que la différence entre les potentiels de demi-vague successifs soit suffisante pour permettre l'évaluation des courants limites de diffusion individuels. Pour séparer les différentes espèces, il faut généralement une différence de 0,1 à 0,2 V si l'espèce la plus réductible subit une réduction à 2 électrons, et 0,3 V si la première réduction est un processus à 1 électron.

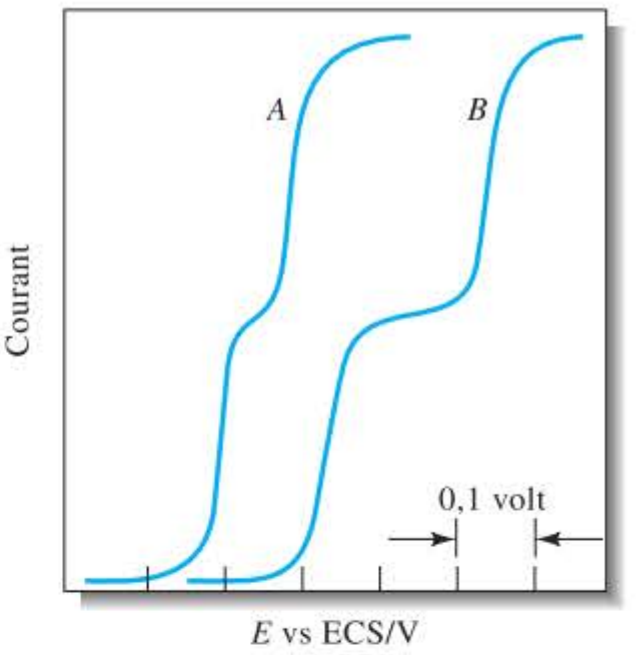


Figure 23-12 Voltampérogrammes de mélanges à deux constituants. Les potentiels de demi-vague diffèrent de 0,1 V en *A* et de 0,2 V en *B*.

Voltampérogrammes anodiques et voltampérogrammes mixtes anodiques-cathodiques

En voltampérométrie, on peut rencontrer des vagues anodiques aussi bien que des vagues cathodiques. Un exemple de vague anodique est illustré par la courbe *A* de la **figure 23-13**, pour laquelle la réaction d'électrode est l'oxydation du fer(II) en fer(III) en présence d'ions citrate. Au delà d'environ + 0,1 V (vs ECS), on observe un courant limite qui est dû à la demi-réaction

$$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^-$$

Lorsqu'on rend le potentiel moins positif, ce courant anodique diminue ; à environ – 0,02 V, le courant devient nul parce que l'oxydation du fer(II) a cessé.

La courbe *C* représente le voltampérogramme d'une solution de fer(III) dans le même milieu. Dans ce cas, on observe une vague cathodique qui résulte de la réduction de fer(III) en fer(II). Le potentiel de demi-vague est identique à celui de la vague anodique, ce qui indique que l'oxydation et la réduction des ions fer sont parfaitement réversibles à l'électrode de travail.

La courbe *B* est le voltampérogramme d'un mélange équimolaire de fer(II) et de fer(III). La partie de la courbe sous la droite de courant nul correspond à l'oxydation du fer(II) tandis que la partie supérieure de la courbe est due à la réduction du fer(III).

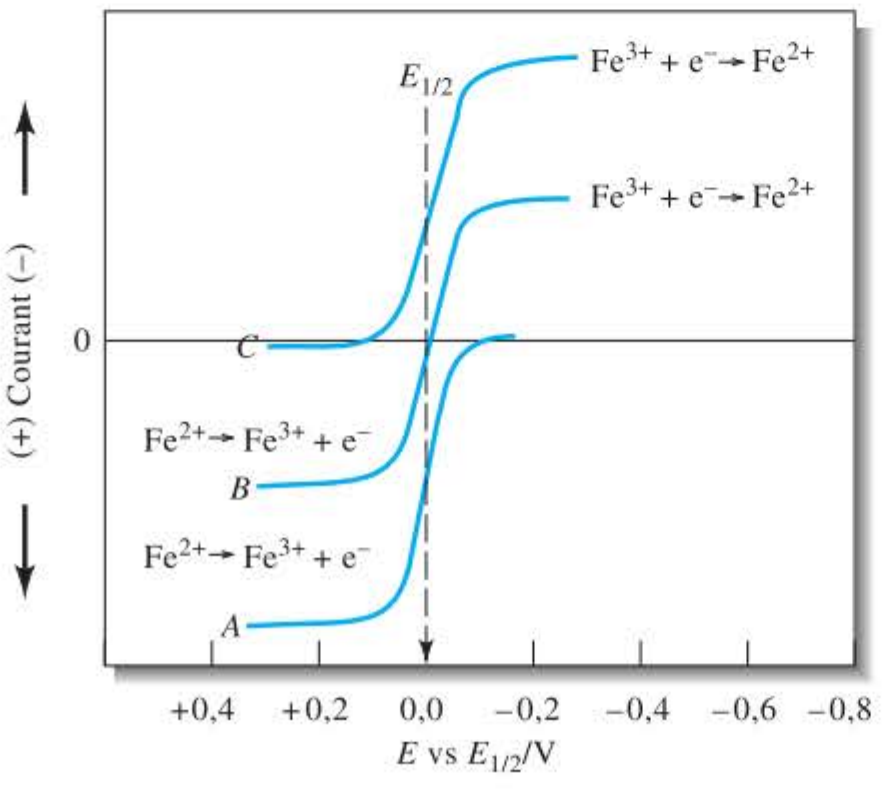


Figure 23-13 Comportement voltampérométrique du fer(II) et du fer(III) en milieu citrate. Courbe *A* : vague anodique pour une solution où $c_{Fe^{2+}} = 1 \cdot 10^{-4}$ M. Courbe *B* : vague anodique-cathodique pour une solution où $c_{Fe^{2+}} = c_{Fe^{3+}} = 0{,}5 \cdot 10^{-4}$ M. Courbe *C* : vague cathodique pour une solution où $c_{Fe^{3+}} = 1 \cdot 10^{-4}$ M.

23C-3 Vagues de l'oxygène

L'oxygène dissous se réduit facilement à l'électrode de travail. Ainsi, comme le montre la **figure 23-14**, une solution aqueuse au contact de l'atmosphère présente à l'électrode de mercure deux vagues distinctes liées à la présence d'oxygène. La première résulte de sa réduction en peroxyde d'hydrogène

$$O_2(g) + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$$

Sur la figure 23-14, la seconde vague montre la réduction globale de l'oxygène en eau.

La seconde correspond à la réduction en eau du peroxyde d'hydrogène formé

$$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$$

Comme on peut s'y attendre d'après la stœchiométrie, les deux vagues ont la même amplitude.

Les mesures voltampérométriques constituent une méthode commode, couramment utilisée pour doser l'oxygène dissous. Toutefois, la présence d'oxygène constitue une interférence gênante lors du dosage d'autres espèces. La première étape de la plupart des méthodes voltampérométriques est donc une désoxygénation. Habituellement, on fait barboter un gaz inerte très pur dans la solution pendant plusieurs minutes. Pendant l'analyse, on fait passer un flux du même gaz, généralement de l'azote, au-dessus de la solution afin d'éviter toute réintroduction d'oxygène. La courbe inférieure de la figure 23-14 est un voltampérogramme d'une solution désoxygénée.

Le **barbotage** permet d'éliminer les gaz dissous dans une solution en y faisant passer un gaz inerte tel que l'azote, l'argon ou l'hélium, sous forme d'un train de fines bulles.

23C-4 Applications de la voltampérométrie hydrodynamique

Les utilisations courantes de la voltampérométrie hydrodynamique comprennent (1) la détection et le dosage d'espèces chimiques à la sortie de colonnes chromatographiques ou d'appareils à injection dans un flux continu,* (2) le dosage de routine de l'oxygène et de certaines molécules d'intérêt biochimique telles que le glucose, le lactose et le sucrose, (3) la détection des points de fin de titrage coulométriques et volumétriques et (4) l'étude fondamentale des processus électrochimiques.

Détecteurs voltampérométriques en chromatographie et en analyse par injection dans un flux continu

La voltampérométrie hydrodynamique est largement utilisée pour la détection et le dosage de composés ou d'ions oxydables ou réductibles qui ont été séparés par

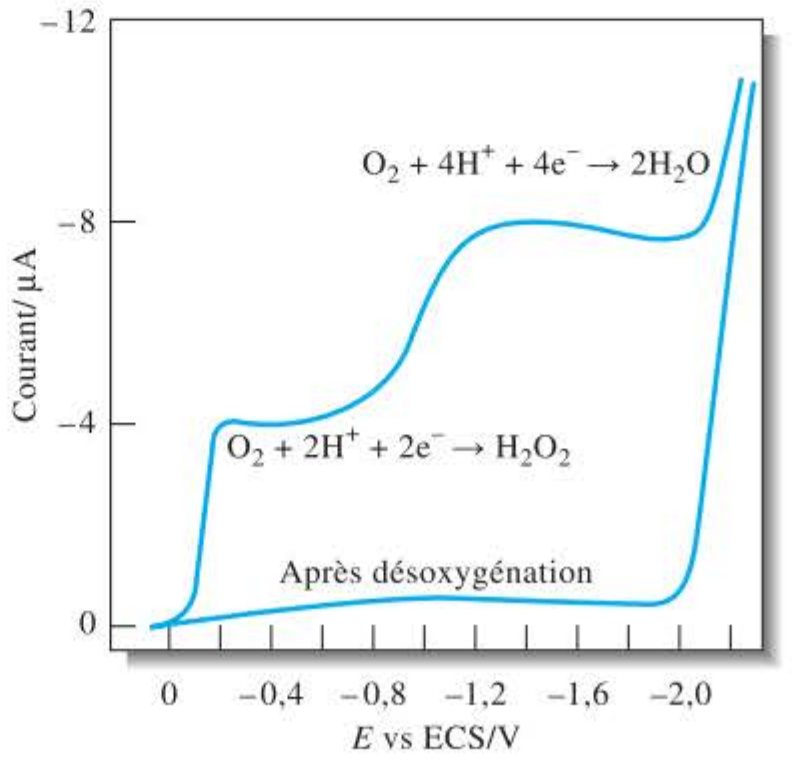


Figure 23-14 Voltampérogramme de réduction de l'oxygène dans une solution de KCl 0,1 M saturée en air. La courbe inférieure a été obtenue après avoir chassé l'oxygène en faisant barboter de l'azote dans la solution.

*N.d.tr. : en anglais : *flow-injection analysis (FIA)*.

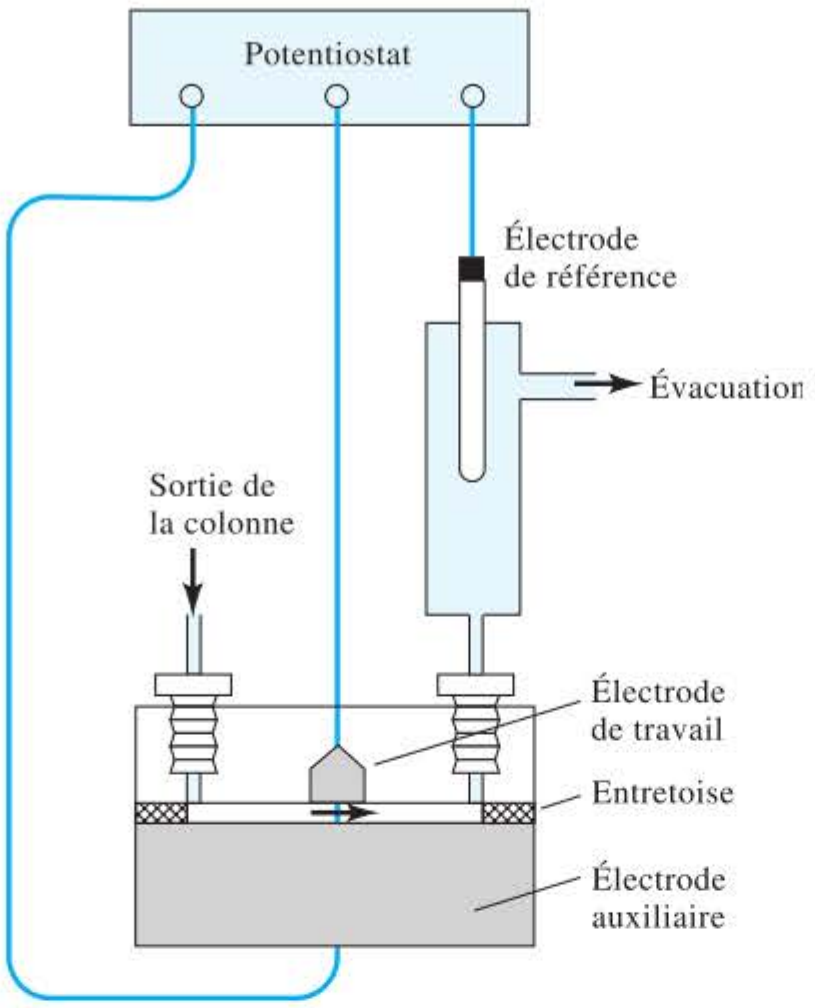


Figure 23-15 Dispositif voltampérométrique pour la détection d'espèces électroactives à la sortie d'une colonne. Le volume de la cellule est déterminé par l'épaisseur du joint.

chromatographie liquide à haute performance ou par des méthodes à injection dans un flux continu. Dans ces applications, on utilise une cellule voltampérométrique semblable à celle de la **figure 23-15**, où l'électrode de travail est sertie dans la paroi d'un bloc isolant qui est séparé de l'électrode auxiliaire par une entretoise étroite. Le volume de la cellule qu'elle définit est compris entre 0,1 et 1 µL. On applique un potentiel situé dans le domaine du courant limite de l'analyte entre l'électrode de travail (métallique ou en carbone vitreux) et une électrode de référence argent-chlorure d'argent située en aval du détecteur. On présente une vue éclatée d'une cellule commerciale en flux continu sur la **figure 23-16a** qui montre comment la cellule est assemblée en sandwich et maintenue en place par un mécanisme de démontage rapide. Une vis de serrage permet de solidariser l'électrode de référence au bloc de la contre-électrode qui est connecté électriquement au potentiostat. La **figure 23-16b** présente cinq configurations différentes de l'électrode de travail. Ces configurations permettent d'optimiser la sensibilité du détecteur pour diverses conditions expérimentales. Les électrodes de travail ont été décrites dans le paragraphe 23B-1. Dans ce type d'application de voltampérométrie (ou d'ampérométrie), on peut détecter des concentrations limites de 10^{-9} à 10^{-10} M. On discute plus en détail de la détection voltampérométrique en chromatographie liquide dans le paragraphe 33A-5.

Senseurs voltampérométriques et ampérométriques[7]

Dans le paragraphe 21D, on décrit comment augmenter la spécificité des senseurs potentiométriques en appliquant des couches de reconnaissance moléculaire aux surfaces d'électrodes. Au cours des dernières années, il y a eu de nombreuses recherches pour appliquer les mêmes concepts aux électrodes voltampérométriques. Certains dispositifs voltampérométriques disponibles sur le marché permettent le dosage spécifique de substances utilisées dans des applications industrielles, biomédicales, environnementales et de recherche. Ils se basent sur la mesure du courant limite à potentiel appliqué constant et la relation entre le courant mesuré et la concentration. Ces dispositifs, parfois appelés des électrodes ou des détecteurs, sont en fait des cellules voltampérométriques complètes qu'il est préférable d'appeler des **senseurs**. Dans les paragraphes suivants, on décrit deux de ces senseurs disponibles dans le commerce.

---

[7] Pour une revue des senseurs électrochimiques, voir E. Bakker et Yu Qin, *Anal. Chem.*, **2006**, *78*, 3965, **DOI :** 10.1021/ac060637m.

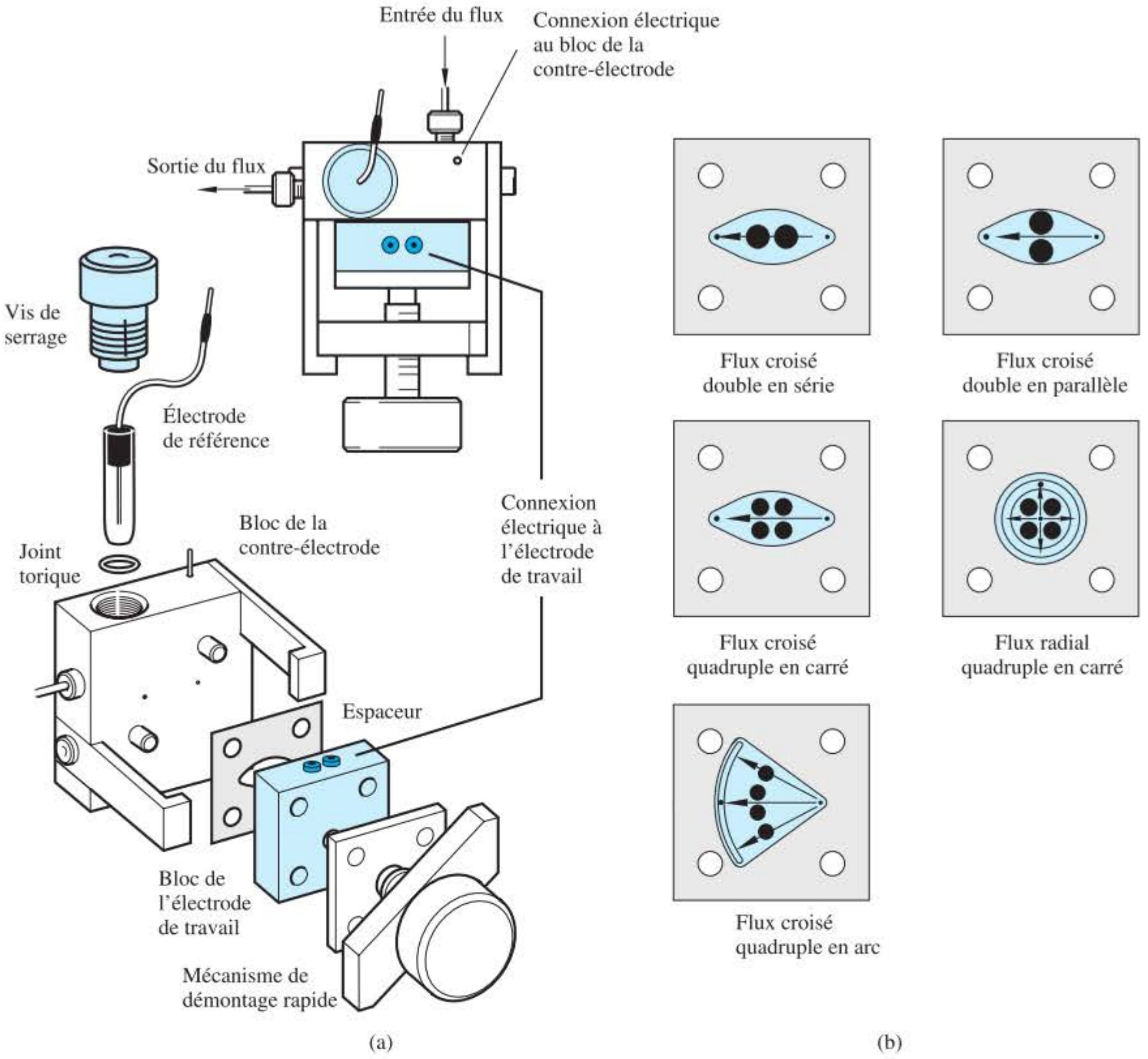


Figure 23-16 (a) Détail d'une cellule commerciale en flux continu. (b) Configurations possibles du bloc de l'électrode de travail. Les flèches indiquent le sens du flux dans la cellule. (Reproduit avec l'autorisation de Bioanalytical Systems, Inc., West Lafayette, IN.)

Le senseur à oxygène de Clark est couramment utilisé dans les laboratoires d'analyse médicale pour doser l'oxygène dissous dans le sang et dans d'autres fluides corporels.

Les senseurs à oxygène. Le dosage de l'oxygène dissous dans divers milieux aqueux tels que l'eau de mer, le sang, les eaux d'égout, les effluents industriels et les sols, est d'une importance considérable pour l'industrie, la recherche biomédicale et environnementale et la médecine clinique. L'appareil le plus courant et le plus commode pour effectuer ces mesures est le **senseur à oxygène de Clark** qui a été breveté par L. C. Clark Jr en 1956.[8] La **figure 23-17** présente un schéma de ce senseur. La cellule est constituée d'une cathode (électrode de travail) qui est un disque de platine centré dans un isolant cylindrique. Une anode d'argent en forme d'anneau entoure l'extrémité inférieure de cet isolant. L'isolant tubulaire et les électrodes sont montés à l'intérieur d'un second cylindre qui contient une solution tamponnée de chlorure de potassium. Une membrane fine (≈ 20 µm), remplaçable, en téflon ou en polyéthylène, perméable à l'oxygène, est fixée à l'extrémité inférieure du tube par un joint torique. L'épaisseur de la solution d'électrolyte séparant la cathode et la membrane est d'environ 10 µm.

[8] Pour une discussion détaillée du senseur à oxygène de Clark, voir M. L. Hitchman, *Measurement of Dissolved Oxygen*, Chapitres 3-5. New York : Wiley, 1978.

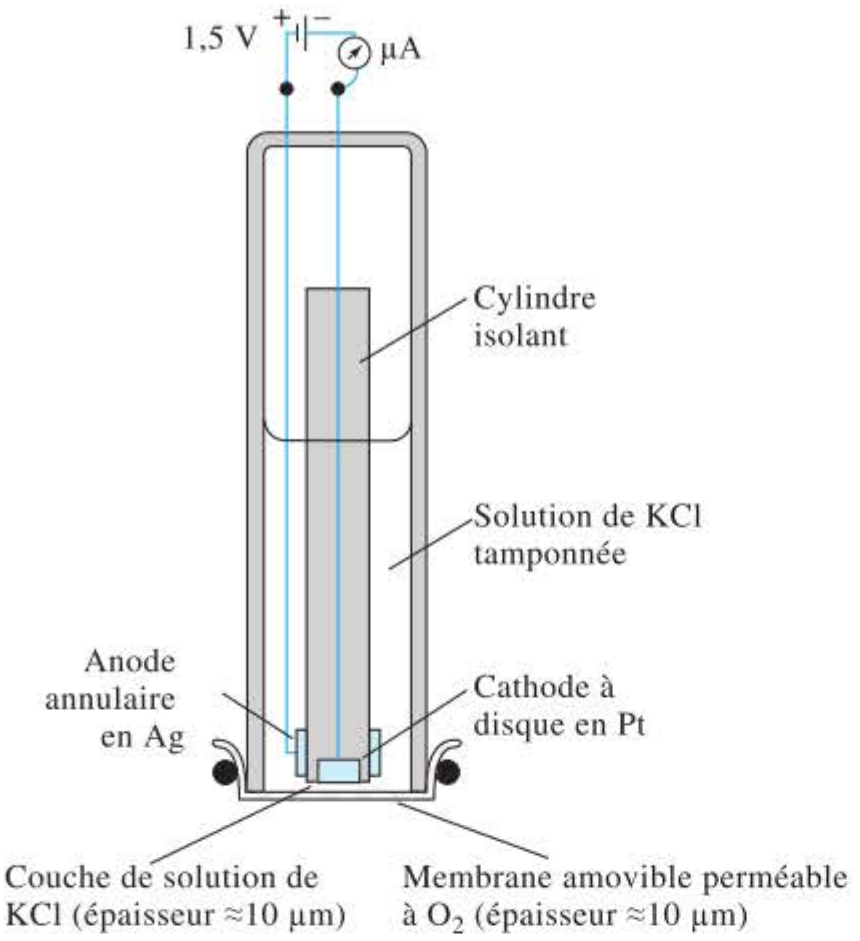


Figure 23-17 Le senseur voltampérométrique à oxygène de Clark. Réaction cathodique : $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow H_2O$. Réaction anodique : $Ag + Cl^- \rightarrow AgCl(s) + e^-$.

Lorsque le senseur à oxygène est immergé dans une solution que l'on agite ou qui s'écoule, l'oxygène diffuse à travers la membrane et pénètre dans la mince couche d'électrolyte adjacente à la cathode à disque jusqu'où il diffuse pour y être immédiatement réduit en eau grâce au potentiel appliqué. Le dosage s'effectue par la mesure du courant résultant. Deux processus de diffusion sont impliqués, l'un à travers la membrane et l'autre à travers la solution interstitielle. Pour atteindre un état stationnaire en un temps raisonnable (de 10 à 20 s), il faut que l'épaisseur de la membrane et du film de solution ne dépasse pas 20 µm. En fait, c'est le temps requis pour atteindre l'état stationnaire du transfert d'oxygène à travers la membrane qui détermine la durée de la mesure. Ce temps est inversement proportionnel à la concentration de l'oxygène en solution.

Les senseurs enzymatiques peuvent se baser sur la détection du peroxyde d'oxygène, de l'oxygène ou de H^+, selon l'analyte et l'enzyme. Pour H_2O_2 et O_2, on utilise des senseurs voltampérométriques, alors que pour H^+, on emploie une électrode (potentiométrique) de pH.

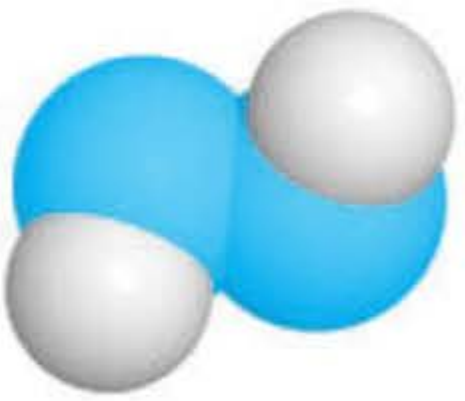
Les senseurs à base d'enzyme. Plusieurs senseurs voltampérométriques basés sur des réactions enzymatiques sont disponibles sur le marché. Par exemple, on utilise couramment un senseur à glucose dans les laboratoires d'analyse médicale pour le dosage routinier du glucose dans les sérums sanguins. Le principe de cet appareil est semblable à celui du senseur à oxygène de la figure 23-17, mais sa membrane est plus complexe et est constituée de trois couches. La couche externe est un film de polycarbonate perméable au glucose, mais imperméable aux protéines et aux autres constituants du sang. La couche centrale est une enzyme immobilisée, ici de la glucose oxydase. La couche interne est une membrane en acétate de cellulose qui est perméable aux petites molécules telles que le peroxyde d'hydrogène. Lorsque ce senseur est plongé dans une solution qui contient du glucose, celui-ci diffuse à travers la membrane externe jusqu'à l'enzyme immobilisée qui catalyse la réaction suivante :

$$\text{glucose} + O_2 \xrightarrow{\text{glucose oxydase}} \text{acide gluconique} + H_2O_2$$

Le peroxyde d'hydrogène diffuse ensuite à travers la couche interne de la membrane jusqu'à la surface de l'électrode dont le potentiel est tel qu'il est oxydé pour donner de l'oxygène :

$$H_2O_2 \rightarrow O_2 + 2H^+ + 2e^-$$

Le courant résultant est directement proportionnel à la concentration en glucose dans la solution d'analyte.



Modèle moléculaire du peroxyde d'hydrogène.
Le peroxyde d'hydrogène est un oxydant puissant qui joue un rôle important dans les processus biologiques et environnementaux. Le peroxyde d'hydrogène est produit dans les réactions enzymatiques impliquant l'oxydation de molécules de sucre. Les radicaux peroxyde peuvent endommager les cellules et les tissus biologiques (voir encadré 20-2). Les radicaux peroxyde se forment dans le smog et peuvent attaquer les molécules de carburant imbrûlées dans l'environnement.

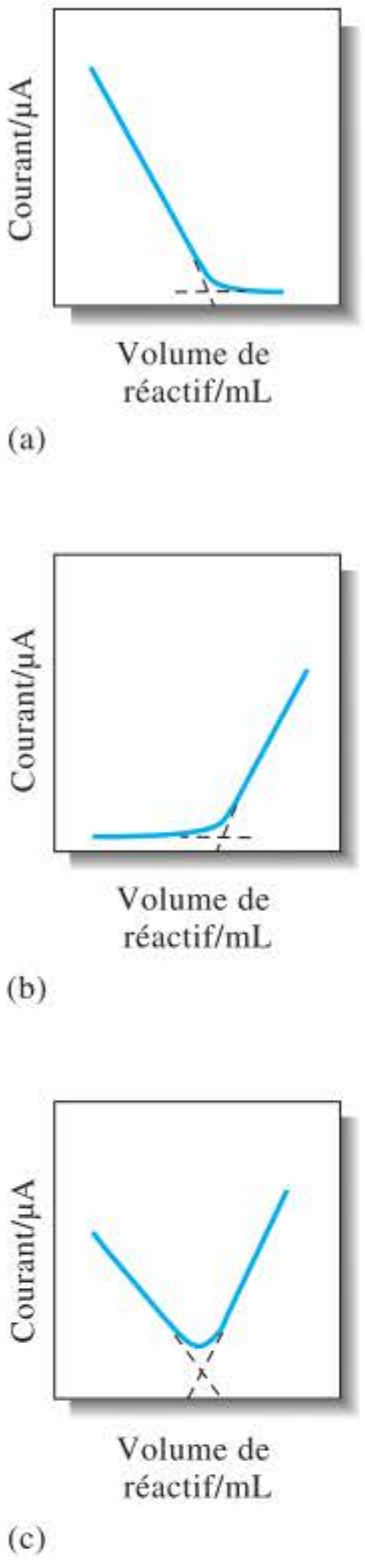


Figure 23-18 Exemples de courbes de titrage ampérométrique. (a) L'analyte est électroactif, le réactif ne l'est pas. (b) Le réactif est électroactif, l'analyte ne l'est pas. (c) Le réactif et l'analyte sont tous deux électroactifs.

On trouve souvent des variantes de ce type de senseurs dans les moniteurs de glucose en continu qui sont maintenant largement utilisés par des patients diabétiques. Ce dispositif est un des appareils chimiques les plus vendus au monde.

Titrages ampérométriques

On peut employer la voltampérométrie hydrodynamique pour déterminer le point d'équivalence de titrages, à condition qu'au moins un des réactifs ou des produits de la réaction impliquée soit oxydé ou réduit à une électrode de travail. Dans ce cas, on opère à un potentiel fixé dans le domaine du courant limite, et on mesure le courant en fonction du volume de réactif (ou du temps si le réactif est généré par un processus coulométrique à courant constant). Les graphiques obtenus sont constitués de deux portions de droite dont les pentes diffèrent de part et d'autre du point d'équivalence ; le point de fin de titrage est déterminé par l'intersection de ces droites extrapolées.[9]

Les courbes de titrage ampérométrique ont l'une des allures montrées sur la **figure 23-18**. La courbe de la figure 23-18a correspond à un titrage où seul l'analyte réagit à l'électrode. La figure 23-18b est caractéristique d'un titrage où c'est l'agent titrant qui est le seul à réagir. La figure 23-18c correspond à un titrage où analyte et titrant réagissent tous deux à l'électrode de travail.

Il existe deux types de systèmes d'électrodes ampérométriques. L'un utilise une seule électrode de travail polarisable asservie à une électrode de référence alors que l'autre emploie deux électrodes solides identiques plongeant dans la solution. Dans le premier cas, l'électrode de travail est souvent une électrode tournante en platine constituée d'un fil de platine soudé dans la paroi d'un tube de verre fixé sur l'arbre d'un moteur d'agitateur.

À une exception près, les titrages ampérométriques utilisant une électrode indicatrice se limitent à des cas où il se forme un précipité ou un complexe stable. Les réactifs précipitants sont le nitrate d'argent pour les ions halogénure, le nitrate de plomb(II) pour l'ion sulfate, et plusieurs réactifs organiques, tels que l'hydroxy-8-quinoléine, la diméthylglyoxime et le cupferron, pour divers ions métalliques réductibles aux électrodes voltampérométriques. On a également dosé plusieurs ions métalliques avec des solutions étalons d'EDTA. L'exception citée concerne le titrage de divers composés organiques comme certains phénols, amines aromatiques et oléfines, l'hydrazine, mais aussi l'arsenic(III) et l'antimoine(III) qui peuvent être titrés par le brome. Ce réactif instable est souvent généré in situ par coulométrie ou produit par l'addition d'une solution étalon de bromate de potassium à une solution acide d'analyte contenant un excès de bromure de potassium :

$$BrO_3^- + 5Br^- + 6H^+ \rightarrow 3Br_2 + 3H_2O$$

Ce type de titrage peut s'effectuer avec une électrode tournante en platine ou avec une paire d'électrodes en platine. On n'observe aucun courant avant le point d'équivalence. Après l'équivalence chimique, on observe une augmentation progressive du courant due à la réduction électrochimique de l'excès de brome.

L'utilisation d'une paire d'électrodes métalliques identiques pour détecter le point d'équivalence dans les titrages ampérométriques offre l'avantage de la simplicité de l'équipement et évite d'avoir à préparer et conserver une électrode de référence. Ce type de système a été intégré dans des équipements conçus pour le dosage automatique d'une seule substance, généralement à l'aide d'un réactif généré par coulométrie. Il existe ainsi un appareil de dosage automatique du chlorure dans des échantillons de sérum, de sueur, de prélèvements de tissus, de pesticides et

[9] S. R. Crouch and F. J. Holler, *Applications of Microsoft Excel® in Analytical Chemistry*, 2e éd., Belmont, CA: Brooks/Cole, 2014, ch. 11.

de produits alimentaires. Le réactif est l'ion argent généré par coulométrie à une anode d'argent. Le système indicateur est constitué de deux électrodes d'argent qui sont maintenues à des potentiels qui diffèrent d'environ 0,1 V. Avant le point d'équivalence du titrage de l'ion chlorure, le courant est pratiquement nul car la solution ne contient aucune espèce facilement réductible. Par conséquent, tout transfert électronique est exclu à la cathode qui ne peut que se polariser. Par contre, l'anode reste non polarisée car la réaction

$$Ag(s) \rightarrow Ag^+ + e^-$$

se produit en présence d'un dépolarisant ou d'un réactif cathodique adéquat.

Au delà du point d'équivalence, la cathode n'est plus polarisée, car il apparaît une quantité croissante d'ions argent qui peuvent réagir selon

$$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag(s)$$

Il apparaît ainsi un courant qui résulte du couplage de cette demi-réaction avec celle de l'anode. Comme dans les autres méthodes ampérométriques, la valeur du courant est directement proportionnelle à la concentration du réactif en excès. Dès lors, la courbe de titrage est semblable à celle de la figure 23-18b. Dans le titrateur automatique que l'on vient de mentionner, l'apparition du courant ampérométrique provoque l'arrêt du générateur coulométrique, et la concentration en chlorure se calcule à partir de la valeur du courant et de la durée de l'expérience. Cet appareillage peut s'utiliser pour des concentrations de 1 à 999,9 mM en Cl^-, avec une précision relative de 0,1% et une exactitude relative de 0,5%. La durée d'un titrage est de l'ordre de 20 s.

Lors du titrage de Karl Fischer pour le dosage de l'eau (voir paragraphe 20C-5), la méthode la plus courante de détection du point de fin de titrage est la méthode ampérométrique avec une paire d'électrodes polarisées. Plusieurs fabricants offrent des appareils totalement automatisés pour effectuer ces titrages. Une autre méthode de détection du point de fin de titrage de Karl Fischer mesure la différence de potentiel entre deux électrodes identiques entre lesquelles on fait passer un faible courant.

Électrodes tournantes

Pour effectuer des études fondamentales de réactions d'oxydoréduction, il est souvent intéressant de savoir comment le paramètre $nFAD_A/\delta$ de l'équation 23-6 est influencé par l'hydrodynamique du système. Une méthode courante pour obtenir une description rigoureuse du flux hydrodynamique d'une solution agitée se base sur des mesures effectuées avec une électrode à disque tournant (EDT)* comme celle illustrée sur les **figures 23-19a** et **23-19b**. Lorsque l'électrode à disque tourne rapidement, l'écoulement suit les flèches de la figure. À la surface du disque, le liquide se déplace horizontalement du centre vers l'extérieur, créant un courant axial vertical pour compenser le liquide déplacé. Un traitement rigoureux de l'hydrodynamique est possible dans ce cas[10] et conduit à l'*équation de Levich*[11]

$$i_l = 0{,}620nFAD\omega^{1/2}\nu^{-1/6}c_A \qquad (23\text{-}15)$$

où les termes n, F, A et D ont la même signification que dans l'équation 23-5, ω est la vitesse angulaire du disque en radians par seconde, et ν est la *viscosité cinématique*

*N.d.tr. : en anglais : *rotating disk electrode (RDE).*

[10] A. J. Bard et L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, 2e éd., New York : Wiley, 2001, p. 335-339.

[11] V. G. Levich, *Acta Physicochimica URSS*, **1942**, *17*, 257.

Figure 23-19 (a) Vue latérale d'une électrode à disque tournant montrant le schéma d'écoulement de la solution. (b) Vue inférieure d'une électrode à disque. (c) Photo d'une électrode à disque tournant commerciale. (Document photo de Bioanalytical Systems, Inc., W. Lafayette, IN.) (d) Vue inférieure d'une électrode disque-anneau.

en centimètres carrés par seconde, qui est le rapport de la viscosité de la solution à sa masse volumique. Les voltampérogrammes des systèmes réversibles ont généralement la forme idéale représentée sur la figure 23-5. On a effectué de nombreuses études de la cinétique et des mécanismes des réactions électrochimiques à l'aide d'électrodes à disque tournant. Une expérience courante avec les EDT consiste à étudier la relation entre i_l et $\omega^{1/2}$. Un graphique de i_l en fonction de $\omega^{1/2}$ est appelé *graphique de Levich*, et des écarts à la linéarité indiquent souvent une limitation cinétique des processus de transfert électronique. Par exemple, si i_l devient indépendant de ω pour des grandes valeurs de $\omega^{1/2}$, le courant n'est pas limité par le transport de matière des espèces électroactives vers la surface de l'électrode, mais par la cinétique de la réaction. Les électrodes à disque tournant, comme le modèle commercial polyvalent de la **figure 23-19c**, ont connu récemment un nouvel essor tant dans les études analytiques fondamentales que quantitatives suite au déclin des électrodes à goutte de mercure (polarographie). On appelle parfois *pseudopolarographie* une voltampérométrie effectuée avec une EDT recouverte d'un film de mercure.

L'*électrode tournante disque-anneau* est une variante de l'électrode à disque tournant utilisée pour l'étude des réactions d'électrode, mais est peu employée en analyse. Comme on le voit sur la **figure 23-19d**, une électrode tournante disque-anneau comprend une seconde électrode, en forme d'anneau, qui est isolée électriquement du disque central. Lorsqu'une espèce électroactive est générée par le disque, elle est ensuite emportée vers l'anneau où elle subit une seconde réaction électrochimique. La **figure 23-20** montre des voltampérogrammes obtenus avec une électrode disque-anneau. La figure 23-20a représente le voltampérogramme de la réduction de l'oxygène en peroxyde d'hydrogène à l'électrode à disque. La figure 23-20b montre le voltampérogramme *anodique* de l'oxydation de l'eau oxygénée lors de son passage sur l'électrode à anneau. Notez que, lorsque le potentiel de l'électrode à disque est suffisamment négatif pour réduire l'oxygène en hydroxyde plutôt qu'en peroxyde d'hydrogène, le courant dans l'électrode à anneau devient nul. Des études de ce type fournissent beaucoup d'informations utiles concernant les mécanismes et les espèces intermédiaires des réactions électrochimiques.

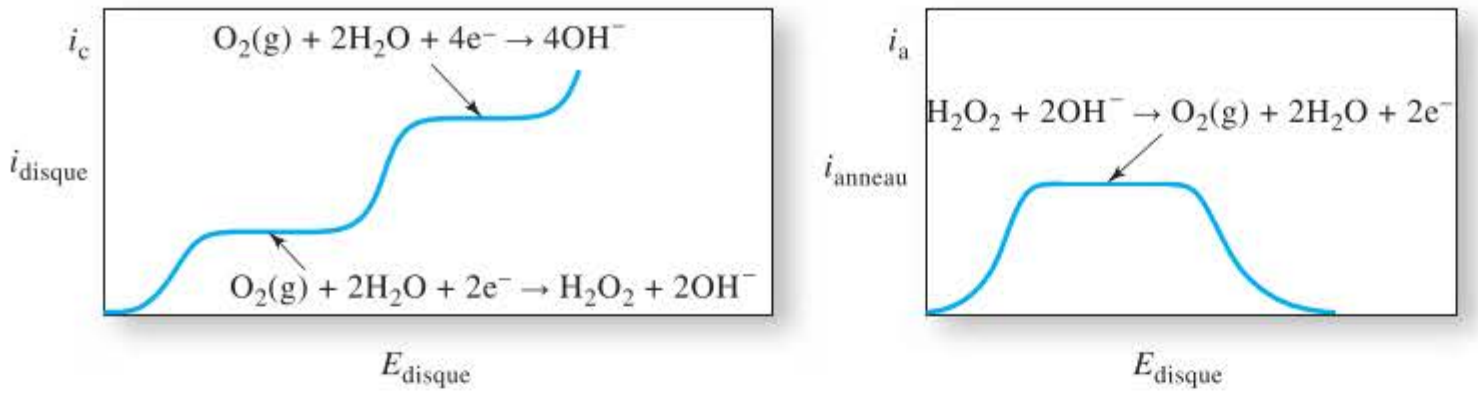


Figure 23-20 Courant de disque (a) et d'anneau (b) pour la réduction de l'oxygène à l'électrode tournante disque-anneau. (D'après P. T. Kissinger et W. R. Heineman, éds., *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*, 2e éd., New York : Marcel Dekker, 1996, p. 117. Reproduit avec l'autorisation de Taylor & Francis Group LLC-Books dans le format Textbook via Copyright Clearance Center.)

Résumé de la feuille de calcul Le dernier exercice du chapitre 11 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*, 2e éd. traite des titrages ampérométriques. À titre d'exemple, on utilise un titrage ampérométrique pour doser l'or dans un échantillon de minerai. On extrapole des courbes de titrage constituées de deux segments linéaires pour déterminer le point de fin de titrage.

23D LA POLAROGRAPHIE

La polarographie à balayage linéaire est le premier type de voltampérométrie qui fut découvert et utilisé. Elle diffère de la voltampérométrie hydrodynamique de deux manières importantes : (1) il n'y a pratiquement ni convection, ni migration et (2) l'électrode de travail est une électrode de mercure à goutte tombante, comme celle de la figure 23-3c. En l'absence de convection, les courants limites polarographiques ne sont contrôlés **que par la diffusion**. Toutefois, suite à l'absence de convection, les courants limites polarographiques sont plus faibles que les courants limites hydrodynamiques d'un à plusieurs ordres de grandeur.[12]

Les courants polarographiques limites ne sont contrôlés que par la diffusion et pas par la convection.

Courants polarographiques

Dans une cellule contenant une électrode à goutte tombante, le courant subit des fluctuations périodiques dont la fréquence correspond à celle de la chute de la goutte. Lorsqu'une goutte se détache du capillaire, le courant tombe à zéro, comme le montre la **figure 23-21**. Il augmente ensuite graduellement en valeur absolue à mesure que croît la nouvelle goutte. On mesure généralement le courant de diffusion au maximum des fluctuations de courant. Dans la littérature ancienne, on mesurait le *courant moyen* parce que les appareils répondaient lentement et amortissaient les oscillations. Comme le montrent les droites de la figure 23-21, quelques polarographes actuels ont un filtre électronique qui permet de déterminer le courant maximum ou moyen si le temps de chute t est reproductible. Notez l'effet des gouttes irrégulières sur la partie supérieure de la courbe, probablement à cause des vibrations de l'appareil.

Polarogrammes

La figure 23-21 montre le polarogramme d'une solution 1,0 M en KCl et $3 \cdot 10^{-4}$ M en ions plomb. La vague polarographique résulte de la réaction $Pb^{2+} + 2e^- + Hg \rightarrow Pb(Hg)$ où Pb(Hg) représente le plomb métallique dissous dans le mercure sous forme d'amalgame. La forte augmentation de courant qui débute vers – 1,2 V dans le polarogramme est due à la réduction des ions H^+ pour former de l'hydrogène. Si l'on examine le

En polarographie, le **courant résiduel** est le faible courant observé en l'absence d'une espèce électroactive.

[12] Pour des références sur la polarographie, voir A. J. Bard et L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, 2e éd., ch. 7, p. 261-304. New York : Wiley, 2001 ; *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*, 2e éd., P. T. Kissinger et W. R. Heineman, éds., New York : Marcel Dekker, 1996, p. 444-461.

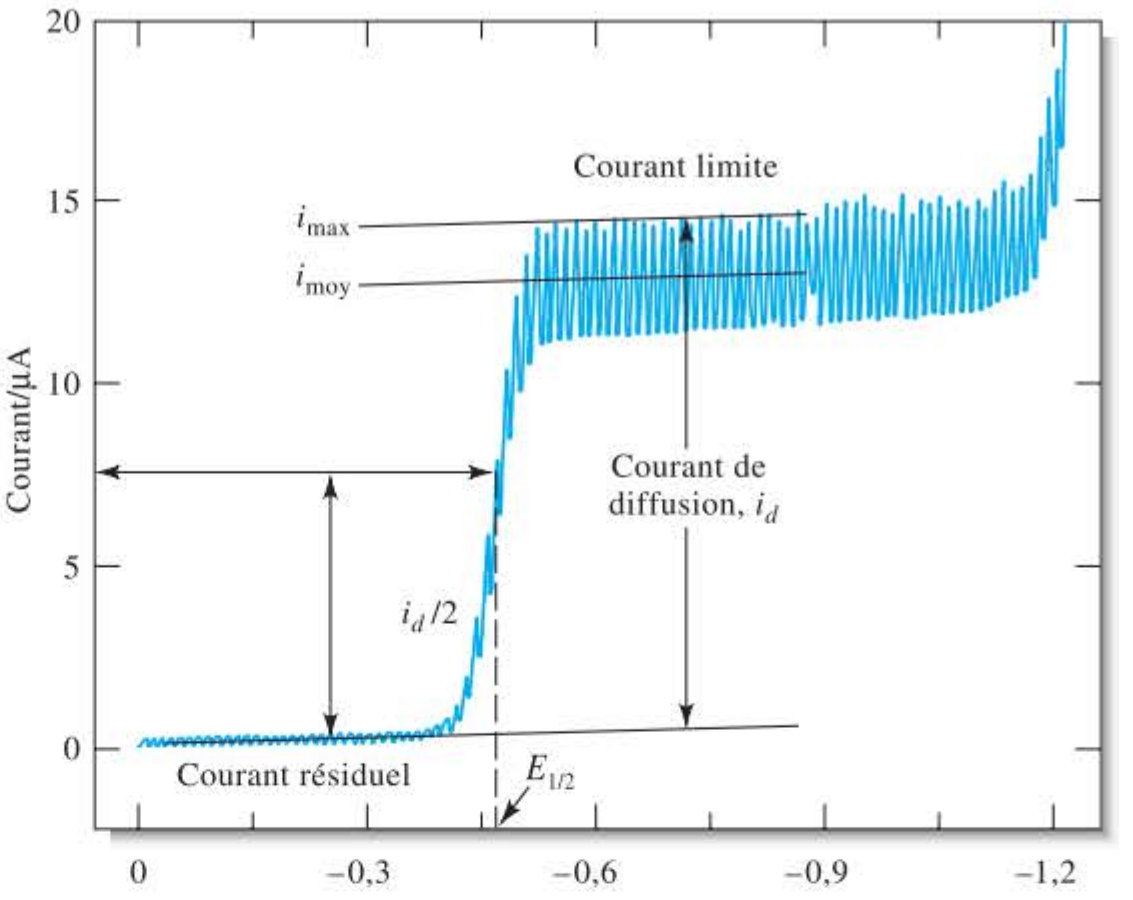


Figure 23-21 Polarogramme d'une solution 1 M en KCl et $3 \cdot 10^{-4}$ M en Pb^{2+}.

Le **courant limite de diffusion** est le courant de plateau observé en polarographie lorsque la valeur du courant n'est plus limitée que par la vitesse de diffusion du réactif vers la surface de l'électrode de mercure à goutte tombante.

En polarographie, le courant limite de diffusion est proportionnel à la concentration en analyte.

polarogramme à gauche de la vague, on observe dans la cellule un faible courant, appelé **courant résiduel**, même en l'absence de réduction d'ions plomb. Notez la droite tracée sur le courant résiduel et extrapolée à droite sous la vague polarographique. Cette extrapolation permet de déterminer le **courant de diffusion**, comme on le voit sur la figure et on en discute dans le paragraphe suivant.

Comme en voltampérométrie hydrodynamique, on observe des courants limites parce que la valeur du courant est limitée par la vitesse à laquelle l'analyte peut atteindre la surface de l'électrode. Toutefois, en polarographie, le seul mécanisme de transport de matière est la diffusion. C'est pourquoi les courants limites polarographiques sont appelés **courants limites de diffusion** et symbolisés par i_d. Comme le montre la figure 23-21, le courant limite de diffusion est égal à la différence entre le courant limite et le courant résiduel. Le courant limite de diffusion est directement proportionnel à la concentration de l'analyte en cœur de solution, comme on le montre ci-après.

Courant limite de diffusion à l'électrode à goutte tombante

Pour établir une équation du courant polarographique de diffusion, il faut tenir compte de la vitesse de croissance de l'électrode sphérique, de t, la durée de vie de la goutte (en s), de m, le débit du mercure dans le capillaire (en mg/s), et de D, le coefficient de diffusion de l'analyte (en cm^2/s). Ces variables sont présentes dans l'équation d'Ilkovic :

En polarographie, les courants sont souvent enregistrés en microampères. La constante 708 dans l'équation 23-16 correspond à des concentrations c exprimées en millimoles par litre, i_d en microampères, D en cm^2/s, m en mg/s et t en s.

$$(i_d)_{max} = 708\, nD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}c \qquad (23\text{-}13)^{13}$$

où $(i_d)_{max}$ est le courant maximal (en μA) et c la concentration de l'analyte (en mM).

Courants résiduels

La **figure 23-22** représente la courbe du courant résiduel (mesuré à grande sensibilité) pour une solution de HCl 0,1 M. Ce courant a deux composantes. La première est liée à la réduction ou l'oxydation de traces d'impuretés qui sont presque inévitablement présentes dans le blanc. Ces contributions proviennent des petites quantités d'oxygène dissous, d'ions de métaux lourds et de diverses impuretés présentes dans l'eau distillée et dans le sel utilisé comme électrolyte support.

[13] Si l'on mesure courant limite moyen au lieu du courant maximal, on remplace la constante 708 de l'équation d'Ilkovic par 607 parce que $(i_d)_{moy} = 6/7\ (i_d)_{max}$.

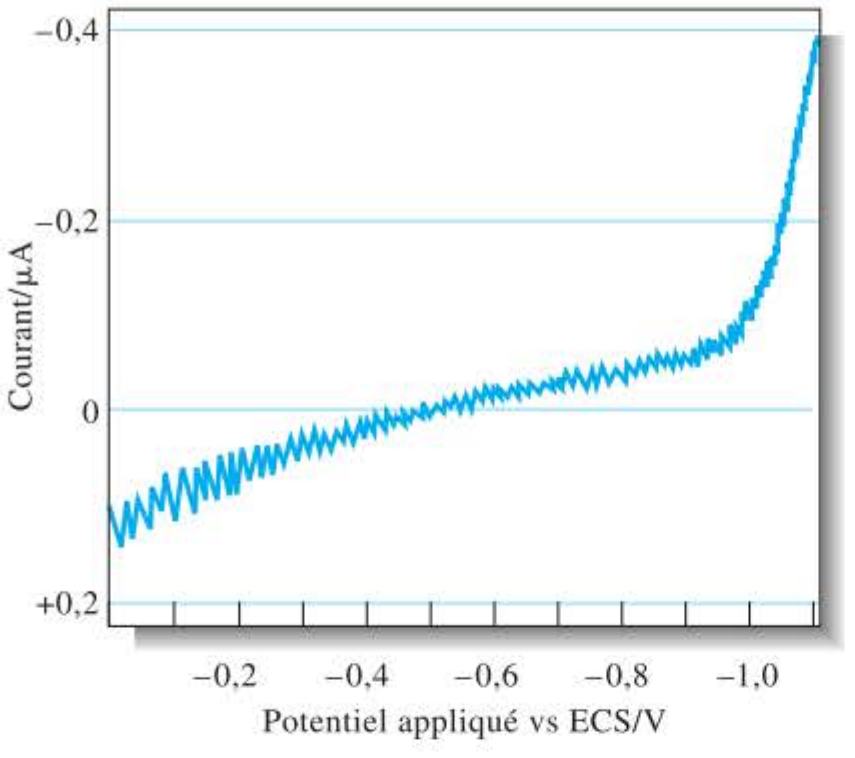


Figure 23-22 Courbe du courant résiduel en milieu HCl 0,1 M.

La seconde composante du courant résiduel est le **courant de charge** ou **courant capacitif** qui résulte d'un flux d'électrons qui charge les gouttes de mercure par rapport à la solution, ce courant pouvant être négatif ou positif. Aux potentiels plus négatifs qu'environ –0,45 V vs ECS, la surface de la goutte se charge de plus en plus négativement, à proportion de son aire. Cet excès d'électrons est emporté avec la chute de la goutte et le processus se renouvelle à chaque nouvelle goutte, d'où l'apparition d'un courant de charge de valeur négative. Lorsque le potentiel appliqué est moins négatif que –0,45 V, le mercure acquiert une charge positive et le processus s'inverse : les électrons sont repoussés de la surface vers le cœur du mercure, et il en résulte un courant positif. Aux environs de –0,45 V, que l'on appelle le **potentiel de charge nulle**, la surface du mercure n'est pas chargée et le courant de charge est nul. Le courant de charge est de type **non faradique** en ce sens que la charge s'accumule sans traverser l'interface électrode-solution.

Dans une cellule électrochimique, un **courant faradique** est le courant qui circule à travers l'interface électrode-solution lors d'un processus d'oxydoréduction. Le courant de charge (appelé aussi **courant capacitif**) est un **courant non faradique** qui mène à la formation d'une double couche chargée à l'interface électrode-solution. Le courant de charge polarographique est analogue au courant qui charge les armatures d'un condensateur.

En fait, l'exactitude et la sensibilité de la méthode polarographique dépendent de l'importance du courant non faradique résiduel et de la qualité de la méthode de correction utilisée. Pour ces raisons et pour d'autres mentionnées plus tôt, la polarographie a perdu de son importance, alors que la voltampérométrie et l'ampérométrie avec des électrodes de travail autres que l'électrode à goutte de mercure se sont développées à un rythme étonnant au cours des 30 dernières années.

Résumé de la feuille de calcul On aborde la polarographie dans l'exercice de voltampérométrie du chapitre 11 de *Applications of Microsoft ® Excel in Analytical Chemistry*, 2e éd. On établit d'abord une courbe d'étalonnage polarographique, puis on détermine avec précision le potentiel de demi-vague. Enfin, on détermine la constante de formation et la formule d'un complexe à partir des données polarographiques.

23E LA VOLTAMPÉROMÉTRIE CYCLIQUE[14]

En voltampérométrie cyclique (VC),* la réponse en courant d'une petite électrode statique immergée dans une solution non agitée est soumise à une tension de forme

[14] Pour des synthèses, voir P. T. Kissinger et W. R. Heineman, *J Chem. Educ.*, **1983**, *60*, 702, **DOI:** 10.1021/ed060p702 ; D. H. Evans, K. M. O'Connell, T. A. Petersen et M. J. Kelly, *J. Chem. Educ.*, **1983**, *60*, 290, **DOI:** 10.1021/ed060p290.

*N.d.tr. : en anglais : *cyclic voltammetry (CV)*.

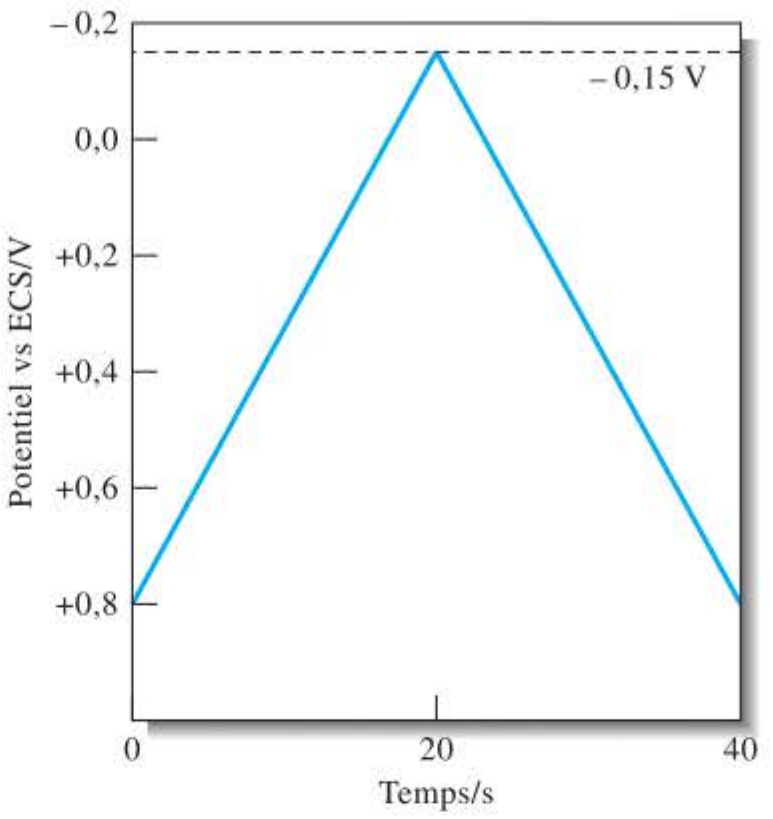


Figure 23-23 Programmation en tension utilisée en voltampérométrie cyclique.

triangulaire comme celle représentée sur la **figure 23-23**. Dans cet exemple, on applique d'abord une tension qui varie linéairement de +0,8 V à –0,15 V par rapport à l'électrode de référence, dans ce cas, une électrode au calomel saturé. On inverse alors le sens du balayage et on ramène la tension à sa valeur initiale de + 0,8 V. La vitesse de balayage dans les deux sens est de 50 mV/s. Ce cycle est souvent répété plusieurs fois. Les tensions pour lesquelles on inverse le sens (dans ce cas, – 0,15 V et + 0,8 V) sont appelées *potentiels de commutation*. Pour un système donné, on choisit les potentiels de commutation afin de pouvoir observer l'oxydation ou la réduction contrôlée par la diffusion d'au moins un analyte dans le domaine balayé. Selon la composition de l'échantillon, le sens du balayage initial peut être négatif, comme sur la figure, ou positif. Un balayage vers les tensions plus négatives est appelé *balayage aller*, et dans le sens opposé *balayage retour*. En général, la durée d'un cycle peut varier de moins de 1 ms à plus de 100 s. Dans cet exemple, la durée du cycle est de 40 s.

La **figure 23-24b** montre la réponse en courant lorsqu'une solution 6 mM en $K_3Fe(CN)_6$ et 1 M en KNO_3 est soumise au balayage en tension des figures 23-23 et 23-24a. L'électrode de travail est une électrode statique en platine poli et l'électrode de référence une électrode au calomel saturé. Au potentiel initial de + 0,8 V, on observe un faible courant anodique qui devient immédiatement nul au cours du balayage. Ce courant initial est dû à l'oxydation de l'eau en oxygène. Entre + 0,7 et + 0,4 V le courant est nul car aucune espèce présente n'est réductible ou oxydable dans ce domaine de potentiel. Quand la tension devient légèrement moins positive que 0,4 V, il apparaît un courant cathodique (point *B*) dû à la réduction de l'hexacyanoferrate(III) en hexacyanoferrate(II). La réaction à la cathode s'écrit

$$Fe(CN)_6^{3-} + e^- \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{4-}$$

Il se produit une augmentation rapide du courant entre *B* et *D* quand la concentration de $Fe(CN)_6^{3-}$ à la surface devient de plus en plus faible. Le courant au maximum résulte de deux contributions. L'une est le courant résultant de l'adaptation de la concentration de surface du réactif à sa concentration d'équilibre donnée par la relation de Nernst. L'autre est le courant contrôlé par la diffusion. Le premier courant décroît rapidement (points *D* à *F*) au fur et à mesure de l'extension de la couche de diffusion loin de la surface de l'électrode (voir aussi la figure 23-8b). Au point *F*

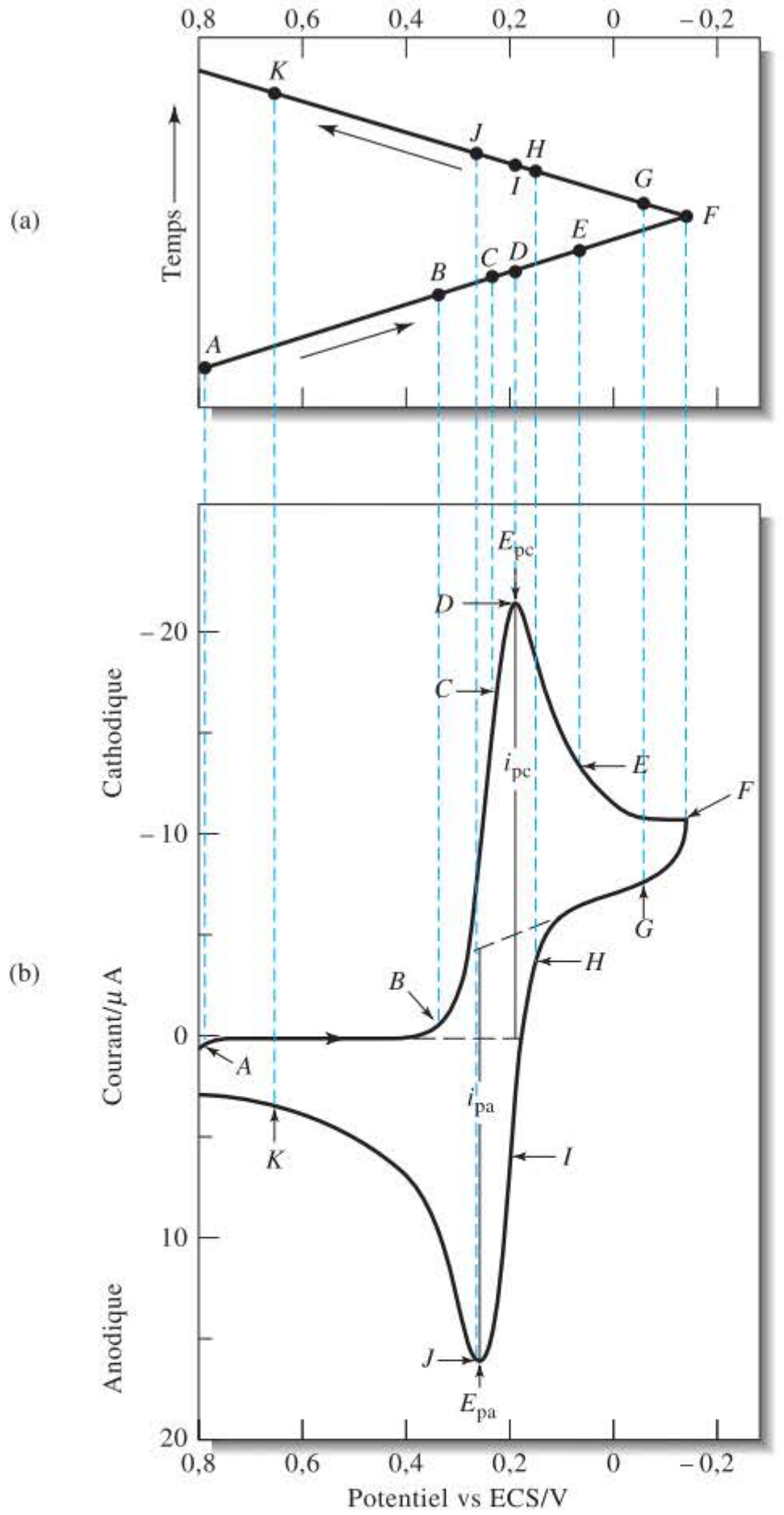


Figure 23-24 (a) Programmation en potentiel et (b) voltampérogramme cyclique d'une solution 6,0 mM en $K_3Fe(CN)_6$ et 1,0 M en KNO_3. (Rproduit et adapté avec l'autorisation de P. T. Kissinger et W. H. Heineman, *J. Chem. Educ.*, **1983**, *60*, 702, **DOI:** 10.1021/ed060p702. Copyright 1983. *Division of Chemical Education, Inc. Copyright 1983 American Chemical Society.*)

(–0,15 V), on inverse le sens du balayage. Toutefois, le courant reste cathodique bien que la tension devienne moins négative, car celle-ci reste suffisamment négative pour que $Fe(CN)_6^{3-}$ soit réduit. Dès que le potentiel devient assez positif pour que la réduction de $Fe(CN)_6^{3-}$ ne puisse plus se produire, le courant tend vers zéro avant de devenir anodique. Le courant anodique résulte de la réoxydation du $Fe(CN)_6^{4-}$ qui s'est accumulé au voisinage de la surface pendant le balayage aller. Ce courant anodique passe par un maximum puis décroît au fur et à mesure de la consommation de $Fe(CN)_6^{4-}$ par la réaction anodique.

Les paramètres importants en voltampérométrie cyclique sont le potentiel du pic de courant cathodique E_{pc}, la valeur de ce courant i_{pc}, le potentiel du pic de courant anodique E_{pa} et la valeur de courant i_{pa}. La manière de déterminer ces paramètres est illustrée par la figure 23-24. Dans le cas des réactions réversibles, les pics des courants cathodique et anodique sont à peu près égaux en valeur absolue et de signe

opposé. Pour une réaction réversible à 25°C, la différence de potentiel entre les pics ΔE_p vaut

$$\Delta E_p = |E_{pa} - E_{pc}| = 0{,}0592/n \tag{23-17}$$

où n est le nombre d'électrons échangés au cours de la réaction. Le caractère irréversible lié à une cinétique lente de transfert d'électron se traduit par des valeurs de ΔE_p plus grandes que prévu. Alors qu'un transfert d'électron peut sembler réversible à faible vitesse de balayage, une augmentation de la vitesse de balayage peut conduire à des valeurs de ΔE_p plus grandes, indiquant l'irréversibilité du processus. Dès lors, on mesure ΔE_p pour différentes vitesses de balayage afin de détecter une cinétique lente de transfert d'électron et de déterminer des constantes cinétiques.

On obtient une information quantitative à l'aide de l'équation de Randles-Sevcik qui à 25°C s'écrit

$$i_p = 2{,}686 \cdot 10^5\, n^{3/2} A c D^{1/2} v^{1/2} \tag{23-18}$$

où i_p est le courant de pic en A, A l'aire de l'électrode en cm^2, D le coefficient de diffusion en cm^2/s, c la concentration en mol/cm^3 et v la vitesse de balayage en V/s. Si la concentration, l'aire de l'électrode et la vitesse de balayage sont connues, la voltampérométrie cyclique permet de déterminer des coefficients de diffusion.

Études fondamentales

La voltampérométrie cyclique est surtout utilisée pour l'étude fondamentale et le diagnostic de processus électrochimiques dans diverses conditions. Par exemple, si l'on examine le voltampérogramme cyclique du parathion, un insecticide utilisé en agriculture, représenté sur la **figure 23-25**,[15] les potentiels de commutation sont compris entre –1,2 V et +0,3 V. Toutefois, le premier balayage aller commence à 0 V au lieu de

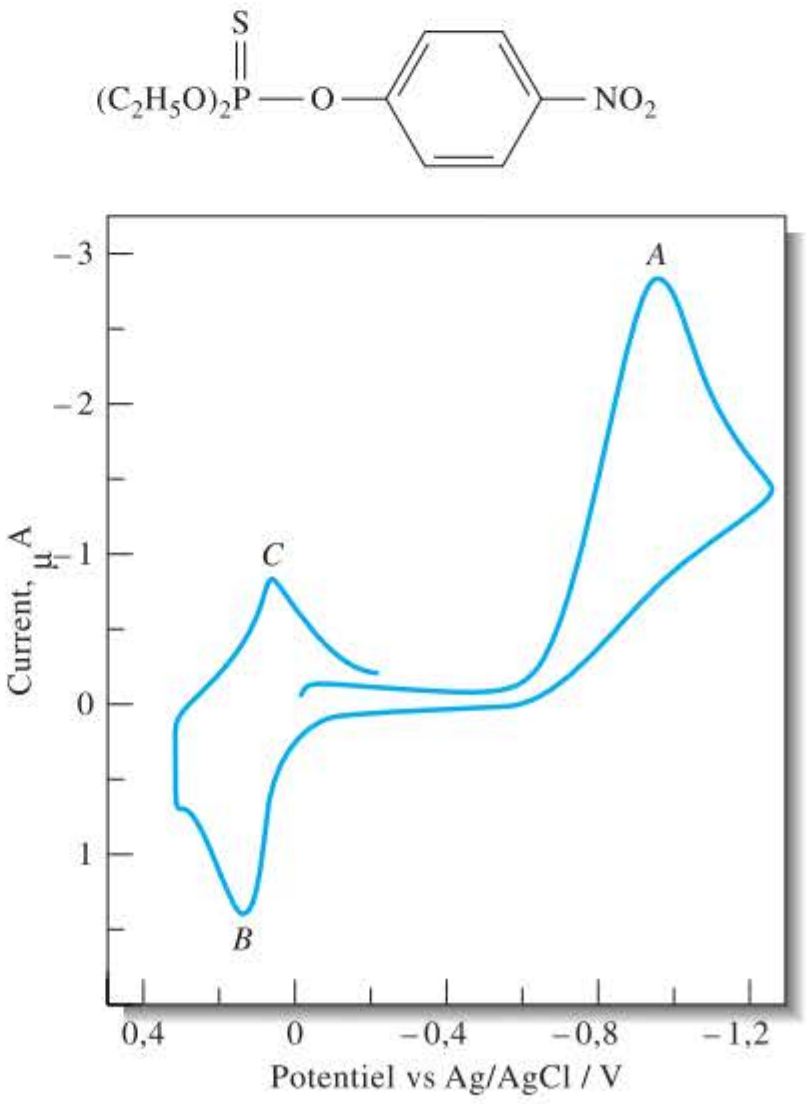


Figure 23-25 Voltampérogramme cyclique de l'insecticide parathion dans un tampon acétique 0,5 M à pH 5 dans 50% d'éthanol. Électrode de mercure à goutte pendante. Vitesse de balayage : 200 mV/s. (W. R. Heineman et P. T. Kissinger, *Amer. Lab.*, **1982** (*11*), 34. Copyright 1982. Reproduit avec autorisation de *CompareNetworks, Inc.*)

[15] Cette discussion et le voltampérogramme sont tirés de W. R. Heineman et P. T. Kissinger, *Amer. Lab.*, **1982** (*11*), 29.

+ 0,3 V. On observe trois pics. Le premier pic cathodique (*A*) résulte de la réduction à quatre électrons du parathion pour donner un dérivé de l'hydroxylamine

$$\Phi NO_2 + 4e^- + 4H^+ \rightarrow \Phi NHOH + H_2O \qquad (23\text{-}19)$$

Le pic anodique *B* correspond à l'oxydation de l'hydroxylamine en un dérivé nitro pendant le balayage retour. La réaction d'électrode s'écrit

$$\Phi NHOH \rightarrow \Phi NO + 2H^+ + 2e^- \qquad (23\text{-}20)$$

Le pic cathodique en *C* résulte de la réduction du dérivé nitro en hydroxylamine selon la réaction

$$\Phi NO + 2H^+ + 2e^- \rightarrow \Phi NHOH \qquad (23\text{-}21)$$

Les voltampérogrammes cycliques des deux molécules intermédiaires confirment la nature des composés responsables des pics *B* et *C*.

La voltampérométrie cyclique est largement utilisée en chimie organique et inorganique pour étudier des mécanismes et des vitesses des réactions d'oxydoréduction. C'est souvent la première méthode utilisée lors de l'étude de systèmes électrochimiques. Par exemple, la voltampérométrie cyclique est souvent employée pour étudier le comportement d'électrodes modifiées et de nouveaux matériaux qu'on suppose électroactifs. Elle permet aussi de mettre en évidence la présence d'espèces intermédiaires dans les réactions d'oxydoréduction (par exemple, voir figure 23-25). En voltampérométrie cyclique, on utilise souvent des électrodes de platine. Pour des potentiels négatifs, on peut employer des électrodes de mercure. On utilise également des électrodes en carbone vitreux, en pâte de carbone, en graphite, en or, en diamant et récemment, en nanotubes de carbone.

Les pics de courant en voltampérométrie cyclique sont directement proportionnels à la concentration en analyte. Bien qu'il ne soit pas courant d'utiliser ces pics dans les analyses de routine, ces applications paraissent parfois dans la littérature, et se rencontrent de plus en plus souvent.

23F LA VOLTAMPÉROMÉTRIE IMPULSIONNELLE

À partir des années 1960, la **voltampérométrie** classique a cessé d'être un outil analytique important. Ce déclin ne résulte pas seulement de l'apparition de méthodes spectroscopiques plus performantes, mais également des inconvénients propres à la méthode, notamment sa lenteur, l'emploi d'un appareillage peu commode et surtout un seuil de détection insuffisant. Ces défauts ont été largement éliminés grâce aux méthodes impulsionnelles. On présente ici les deux techniques impulsionnelles les plus importantes : la **voltampérométrie impulsionnelle différentielle** et la **voltampérométrie à tension carrée**. Dans ces méthodes impulsionnelles, on mesure le courant à un moment où il y a une grande différence entre la courbe faradique idéale et le courant de charge interférent.

23F-1 La voltampérométrie impulsionnelle différentielle

La **figure 23-26** montre les deux types de signaux employés le plus couramment dans les appareils commerciaux de voltampérométrie impulsionnelle différentielle. Les premiers (voir figure 23-26a), généralement utilisés dans les instruments analogiques,

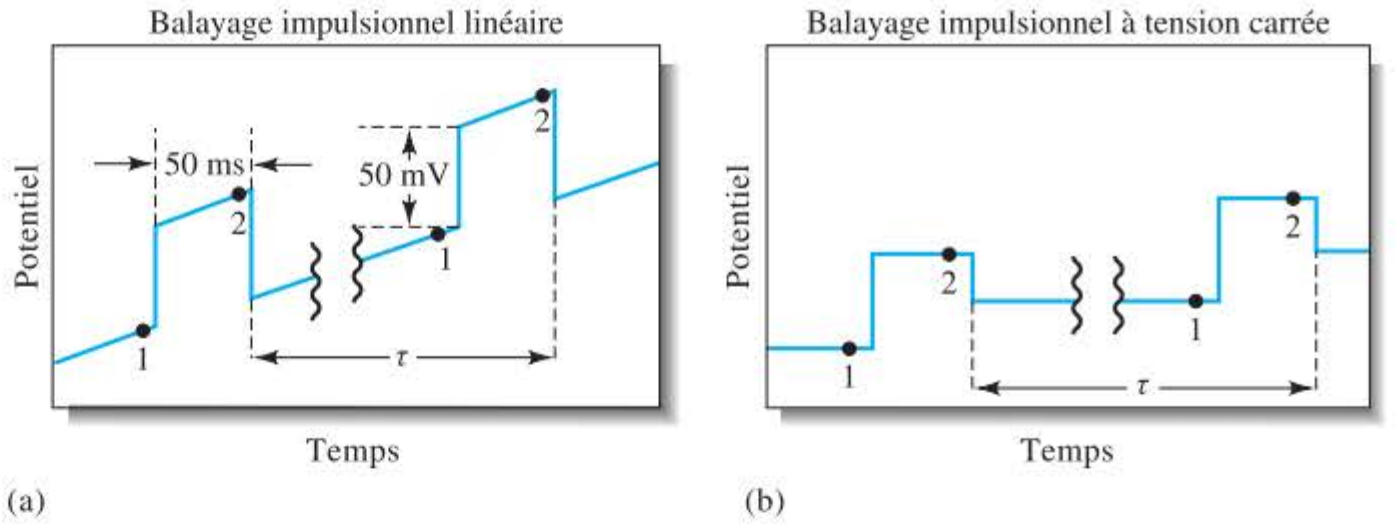


Figure 23-26 Programmations en potentiel utilisées en voltampérométrie impulsionnelle différentielle.

s'obtiennent en superposant une impulsion périodique à une rampe à balayage linéaire. Les autres (voir figure 23-26b), surtout employés dans les équipements digitaux, couplent une impulsion avec un signal en escalier. Dans les deux cas, on applique une petite impulsion, généralement de 50 mV, pendant les dernières 50 ms du signal d'excitation.

Comme le montre la figure 23-26, on fait alternativement deux mesures de courant, l'une quelques ms avant le départ de l'impulsion de courant continu (point **1**) et le second juste avant sa fin (point **2**). La différence Δi entre ces deux courants est enregistrée en fonction de la tension de balayage. Comme le montre la **figure 23-27**, la courbe différentielle résultante présente un pic dont la hauteur est directement proportionnelle à la concentration de l'analyte. Si la réaction est réversible, le potentiel du pic est pratiquement égal au potentiel standard de la demi-réaction.

Les voltampérogrammes différentiels donnent des pics dont la position permet souvent l'identification des analytes.

Le voltampérogramme différentiel présente l'avantage de séparer les pics relatifs à des substances dont les potentiels de demi-vague ne diffèrent que d'environ 50 mV, alors que la voltampérométrie classique ne peut résoudre des ondes séparées de moins de 200 mV. Bien plus, la voltampérométrie impulsionnelle différentielle augmente la sensibilité de la voltampérométrie. Ainsi, la voltampérométrie impulsionnelle différentielle donne des pics bien définis pour une concentration 500 fois plus faible que la vague voltampérométrique classique. Notez aussi que l'échelle de courant pour Δi est en nanoampères. En général, les limites de détection de la voltampérométrie impulsionnelle différentielle sont de 2 à 3 puissances de dix plus basses qu'en voltampérométrie classique et sont de l'ordre de 10^{-7} à 10^{-8} M.

Les limites de détection de la voltampérométrie impulsionnelle différentielle sont de deux à trois puissances de dix fois plus basse qu'en polarographie classique.

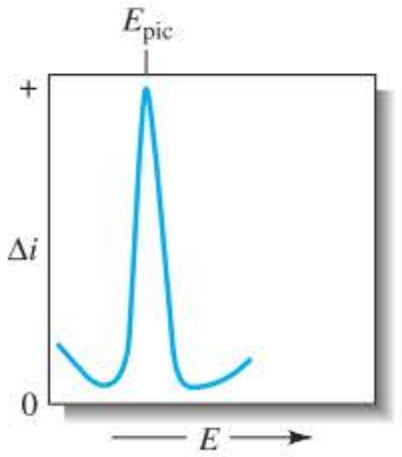


Figure 23-27 Exemple de voltampérogramme obtenu par voltampérométrie impulsionnelle différentielle. Dans cet exemple, $\Delta i = i_{S2} - i_{S1}$, (voir figure 23-26). Le potentiel du pic, E_{pic}, est lié au potentiel de demi-vague polarographique.

La plus grande sensibilité de la voltampérométrie impulsionnelle différentielle peut être attribuée à deux causes : elle favorise le courant faradique et réduit le courant capacitif. Pour expliquer l'augmentation, voyons ce qui se passe dans la couche à la surface de l'électrode lorsque le potentiel est brusquement augmenté de 50 mV. Si une espèce électroactive est présente dans cette couche, il y aura une augmentation de courant qui abaisse la concentration du réactif jusqu'à la valeur correspondant au nouveau potentiel (voir figure 23-7b). Dès lors, le courant mesuré est bien plus grand que celui mesuré à des temps plus longs. Ainsi, lors de l'application d'un potentiel donné, une même augmentation de courant accompagne chaque saut de potentiel.

Quand on applique le saut de potentiel à l'électrode, il se produit aussi une augmentation de courant non faradique lorsque la charge augmente. Toutefois, ce courant décroît très rapidement au cours du temps pour tendre vers zéro. C'est pourquoi, en mesurant le courant à la fin de l'impulsion, le courant résiduel non faradique est grandement réduit. L'effet différentiel minimise encore la contribution du courant non faradique, ce qui augmente le rapport signal/bruit. Il s'ensuit une augmentation de la sensibilité.

Actuellement, on trouve sur le marché des appareils de voltampérométrie impulsionnelle différentielle fiables et à prix raisonnable. Cette méthode est donc devenue une des méthodes analytiques voltampérométriques les plus utilisées et s'emploie surtout pour doser des traces de métaux lourds.

La sommation de balayages effectués sur plusieurs gouttes améliore le rapport signal-bruit des voltampérogrammes à tension carrée.

23F-2 La voltampérométrie à tension carrée[16]

La voltampérométrie à tension carrée est une voltampérométrie impulsionnelle qui offre l'avantage d'une vitesse élevée et d'une grande sensibilité. Un voltampérogramme complet s'obtient en moins de 10 ms. La voltampérométrie à tension carrée s'utilise également avec des électrodes de mercure à goutte pendante et avec d'autres électrodes (voir figure 23-3) et senseurs.

La **figure 23-28c** schématise la programmation en potentiel, qui superpose le train d'impulsions de la figure 23-28b et le signal en escalier de la figure 23-28a. La durée de chaque palier et la période des impulsions (τ) sont identiques et généralement d'environ 5 ms. La différence de potentiel ΔE_P entre deux paliers successifs est habituellement de –10 mV, avec –50 mV comme amplitude E_S de l'impulsion. Dans ces conditions, qui correspondent à une fréquence de 200 Hz, le balayage dure 0,5 s par volt. Pour une réaction réversible, l'amplitude de l'impulsion est suffisante pour que le produit formé lors de l'impulsion aller soit oxydé lors de l'impulsion retour. Dès lors, comme le montre la **figure 23-29**, l'impulsion aller produit un courant

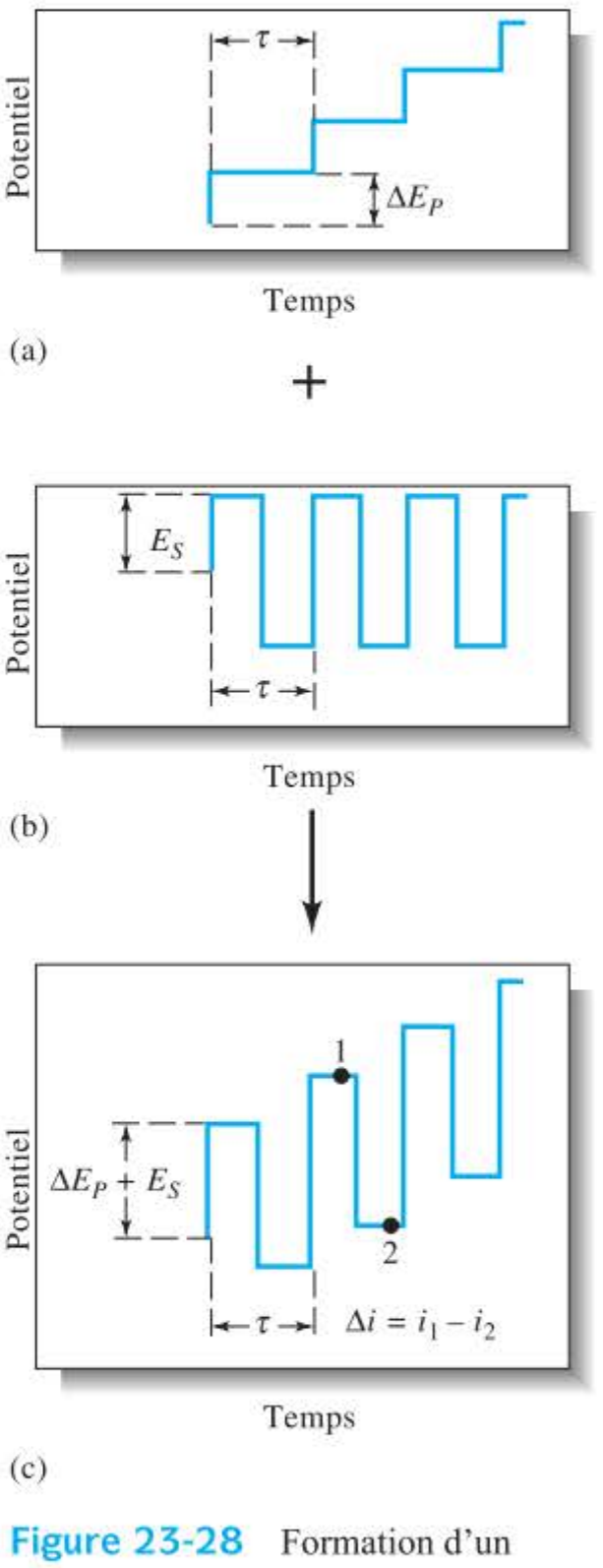


Figure 23-28 Formation d'un signal voltampérométrique à tension carrée. Le signal en escalier (a) est ajouté au train d'impulsions (b) pour donner le signal à tension carrée (c). La réponse en courant Δi est égale à la différence entre les courants mesurés aux potentiels **1** et **2**.

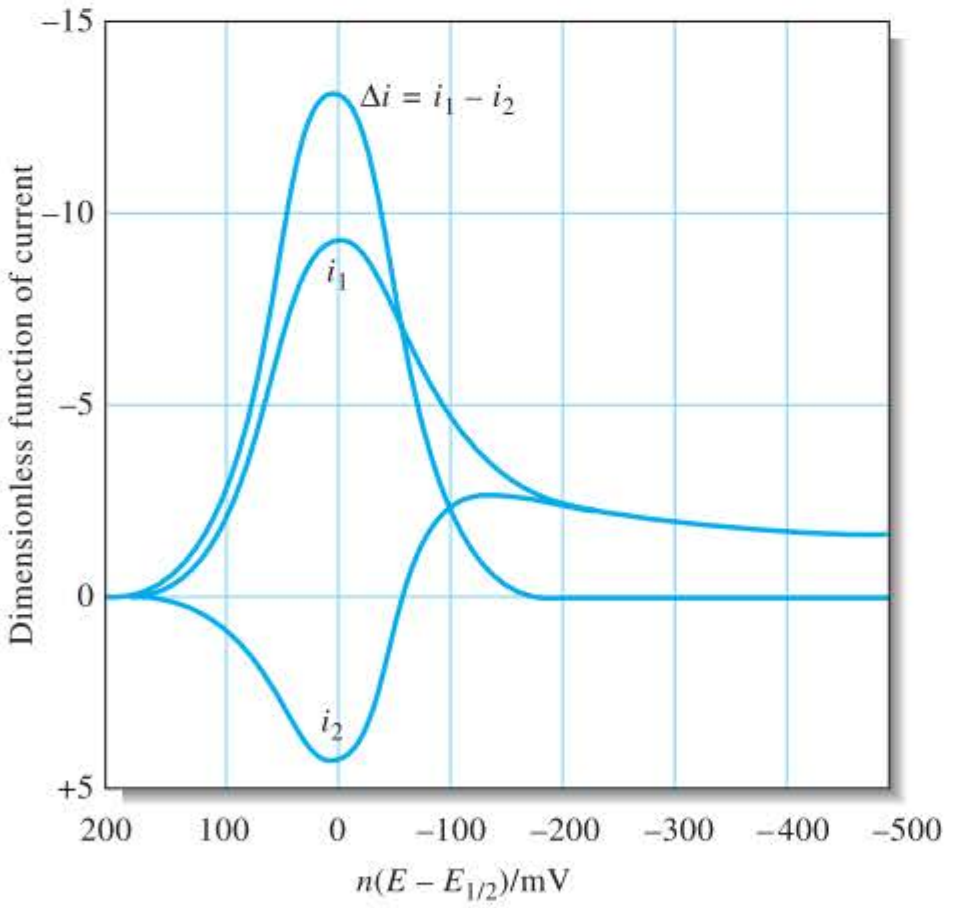


Figure 23-29 Réponse en courant à la programmation en potentiel de la figure 23-28c pour une réaction réversible. Cette réponse théorique représente un courant normalisé vs une fonction du potentiel, $n(E - E_{1/2})$ en mV. Dans ce cas, i_1 = courant aller, i_2 = courant retour ; $i_1 - i_2$ = différence de courant. (D'après J. J. O'Dea, J. Osteryoung et R. A. Osteryoung, *Anal. Chem.*, **1981**, *53*, 695, **DOI:** 10.1021/ac00227a028. Avec autorisation. Copyright 1981 American Chemical Society.)

[16] Pour plus d'informations sur la voltampérométrie à tension carrée, voir A. J. Bard et L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, 2e éd., ch. 7, p. 293-299, New York : Wiley, 2001 ; J. G. Osteryoung et R. A. Osteryoung, *Anal. Chem.*, **1985**, *57*, 101A, **DOI:** 10.1021/ac00279a004.

cathodique i_1, tandis que l'impulsion inverse génère un courant anodique i_2. En général, on obtient des voltampérogrammes en portant Δi, la différence entre ces deux courants, en fonction du potentiel. Cette différence est directement proportionnelle à la concentration et le potentiel du pic correspond au potentiel de demi-vague voltampérométrique. En raison de la rapidité de la mesure, il est possible (et même conseillé) d'augmenter la précision des analyses en sommant les données obtenues par plusieurs balayages successifs. La limite de détection de la voltampérométrie à tension carrée est de l'ordre de 10^{-7} à 10^{-8} M.

Des appareils de voltampérométrie à tension carrée ont récemment fait leur apparition sur le marché, et il est donc prévisible que cette technique soit de plus en plus utilisée pour le dosage d'espèces organiques et inorganiques. On l'a également utilisée dans les détecteurs de chromatographie liquide à haute performance.

23G APPLICATIONS DE LA VOLTAMPÉROMÉTRIE

Autrefois, on a utilisé la voltampérométrie pour l'analyse quantitative d'un grand nombre d'espèces inorganiques et organiques, dont des molécules d'intérêt biologique et biochimique. Actuellement, les méthodes impulsionnelles ont presque complètement supplanté la méthode classique en raison de leurs plus grande sensibilité, sélectivité et facilité d'emploi. En général, on base les applications quantitatives sur une série de courbes d'étalonnage où les hauteurs de pic sont portées en fonction des concentrations d'analyte. On préfère parfois recourir à la méthode des additions connues. Dans chaque cas, il est essentiel que la composition des étalons soit la plus proche possible de la composition de l'échantillon, tant au point de vue des concentrations en électrolyte que du pH. Lorsque ces conditions sont remplies, on peut souvent atteindre des précisions et des exactitudes de l'ordre de 1 à 3%.

23G-1 Applications aux substances inorganiques

La voltampérométrie s'applique au dosage de beaucoup de substances inorganiques. Par exemple, la plupart des cations métalliques sont réduits aux électrodes de travail habituelles. On peut même y réduire les métaux alcalins et alcalino-terreux à condition que l'électrolyte support n'interfère pas aux potentiels très négatifs requis ; on utilise alors les halogénures de tétraalkylammonium comme électrolytes en raison de leurs potentiels rédox particulièrement négatifs.

La réussite du dosage de plusieurs cations est souvent liée au choix de l'électrolyte support. À cet effet, on dispose de tables de potentiels de demi-vague.[17] Un choix judicieux de l'anion améliore souvent la sélectivité. C'est ainsi qu'en milieu chlorure de potassium, les vagues du fer(III) et du cuivre(II) interfèrent l'une avec l'autre. Par contre, en milieu fluorure, le potentiel de demi-onde du fer(III) est décalé d'environ –0,5 V, alors que celui du cuivre(II) n'est modifié que de quelques centièmes de volt. La présence de fluorure se traduit donc par deux vagues parfaitement séparées.

La voltampérométrie permet aussi de doser des anions inorganiques tels que bromate, iodate, dichromate, vanadate, sélénite et nitrite. En général, les voltampérogrammes de ces substances sont affectés par le pH parce que l'ion H^+ est impliqué dans leur processus de réduction. Il est alors nécessaire d'opérer dans des milieux correctement tamponnés pour obtenir des résultats reproductibles (voir paragraphe suivant).

---

[17] Voir, par exemple, J. A. Dean, *Analytical Chemistry Handbook*, p. 14.66-14.70. New York : McGraw-Hill, 1995 ; D. T. Sawyer, A. Sobkowiak et J. L. Roberts, *Experimental Electrochemistry for Chemists*, 2e éd., New York : Wiley, 1995, p. 102-130.

23G-2 Applications aux substances organiques

Pratiquement dès ses débuts, la voltampérométrie a été utilisée pour étudier et doser des espèces organiques et beaucoup d'articles sont consacrés à ce sujet. Plusieurs groupements fonctionnels courants sont oxydables ou réductibles, ce qui permet de doser un grand nombre de composés organiques.[18] Les groupements organiques oxydables peuvent être étudiés par voltampérométrie sur platine, or, carbone ou sur des électrodes modifiées. Toutefois, le nombre de groupements fonctionnels qui peuvent être oxydés à l'électrode de mercure est relativement limité parce que le mercure est oxydé à des potentiels plus élevés que 0,2 V (vs ECS).

Les solvants pour la voltampérométrie organique

Des considérations de solubilité dictent souvent l'utilisation de solvants autres que l'eau pure en voltampérométrie organique. On a utilisé des mélanges aqueux contenant différentes quantités de solvants miscibles tels que des glycols, du dioxane, de l'acétonitrile, des alcools, du Cellosolve ou de l'acide acétique. On a également étudié des milieux anhydres comme l'acide acétique, le formamide, la diéthylamine et l'éthylène glycol. Les électrolytes supports sont souvent des sels de lithium ou de tétraalkylammonium.

On peut trouver ailleurs[19] plus d'informations sur les applications de la voltampérométrie.

Les groupements fonctionnels organiques suivants produisent une ou plusieurs vagues voltampérométriques.

1. Les groupements carbonyle
2. Certains acides carboxyliques
3. La plupart des peroxydes et époxydes
4. Les groupements nitro, nitroso, amine oxyde et azo
5. La plupart des halogénures organiques
6. Les doubles liaisons carbone-carbone
7. Les hydroquinones et les mercaptans

23H LES MÉTHODES PAR REDISSOLUTION

Les méthodes par redissolution* englobent plusieurs techniques électrochimiques qui ont en commun une étape de préconcentration par électrolyse suivie d'une étape voltampérométrique.[20] L'analyte est d'abord déposé sur une électrode de travail, généralement en régime d'agitation. Après un laps de temps mesuré exactement, on arrête l'électrolyse, on interrompt l'agitation et on dose le dépôt d'analyte par une des méthodes voltampérométriques décrites précédemment. Au cours de cette deuxième étape, l'analyte est redissous ou détaché de l'électrode, d'où le nom de ces méthodes. Dans les **méthodes par redissolution anodique**, l'électrode de travail se comporte en tant que cathode pendant l'étape de préconcentration et en tant qu'anode pendant l'étape de redissolution durant laquelle l'analyte est réoxydé à son état initial. Dans les **méthodes par redissolution cathodique,** l'électrode se comporte en tant qu'anode pendant l'étape d'électrodéposition et en tant que cathode pendant la redissolution. L'étape de dépôt équivaut à une préconcentration électrochimique de l'analyte puisque la concentration de l'analyte à la surface de l'électrode de travail est beaucoup plus grande qu'en cœur de solution. À cause de l'étape de préconcentration, les méthodes par redissolution ont les limites de détection les plus basses de toutes les méthodes voltampérométriques. Ainsi, la redissolution anodique par voltampérométrie impulsionnelle peut atteindre des limites de détection nanomolaires pour des espèces importantes dans les analyses environnementales, comme Pb^{2+}, Cd^{2+} et Tl^{+}.

Dans les **méthodes de redissolution anodique**, on dépose l'analyte par réduction et on le dose ensuite par oxydation à partir du petit volume du film ou de la goutte de mercure.

Dans les **méthodes de redissolution cathodique**, on électrolyse l'analyte par oxydation dans un petit volume de mercure et on le redissout par réduction.

La **figure 23-30a** représente la programmation en tension imposée lors d'une redissolution anodique pour doser le cadmium et le cuivre en solution aqueuse. Au début, on applique un potentiel constant d'environ – 1 V à l'électrode de travail sur laquelle les ions cadmium et cuivre se réduisent et se déposent sous forme métallique. L'électrode

---

[18] Pour une discussion détaillée de l'électrochimie organique, voir A. J. Bard, M. Stratmann et H. J. Schäfer, éds, *Encyclopedia of Electrochemistry*, vol. 8., *Organic Electrochemistry*,. New York : Wiley, 2002 ; H. Lund et O. Hammerich, éds, *Organic Electrochemistry*, 4e éd.. New York : Marcel Dekker, 2001.

[19] D. A. Skoog, F. J. Holler et S. R. Crouch, *Principles of Instrumental Analysis,* 6e éd., Belmont, CA : Brooks/Cole, 2007, p. 746.

* N.d.tr. : en anglais : *stripping methods*.

[20] Pour des discussions détaillées des méthodes par redissolution, voir H. D. Dewald, *Modern Techniques in Electroanalysis*, P. Vanysek, éd., Chapitre 4, p. 151, New York : Wiley-Interscience, 1996 ; J. Wang, *Stripping Analysis*. Deerfield Beach, FL : VCH Publishers, 1985.

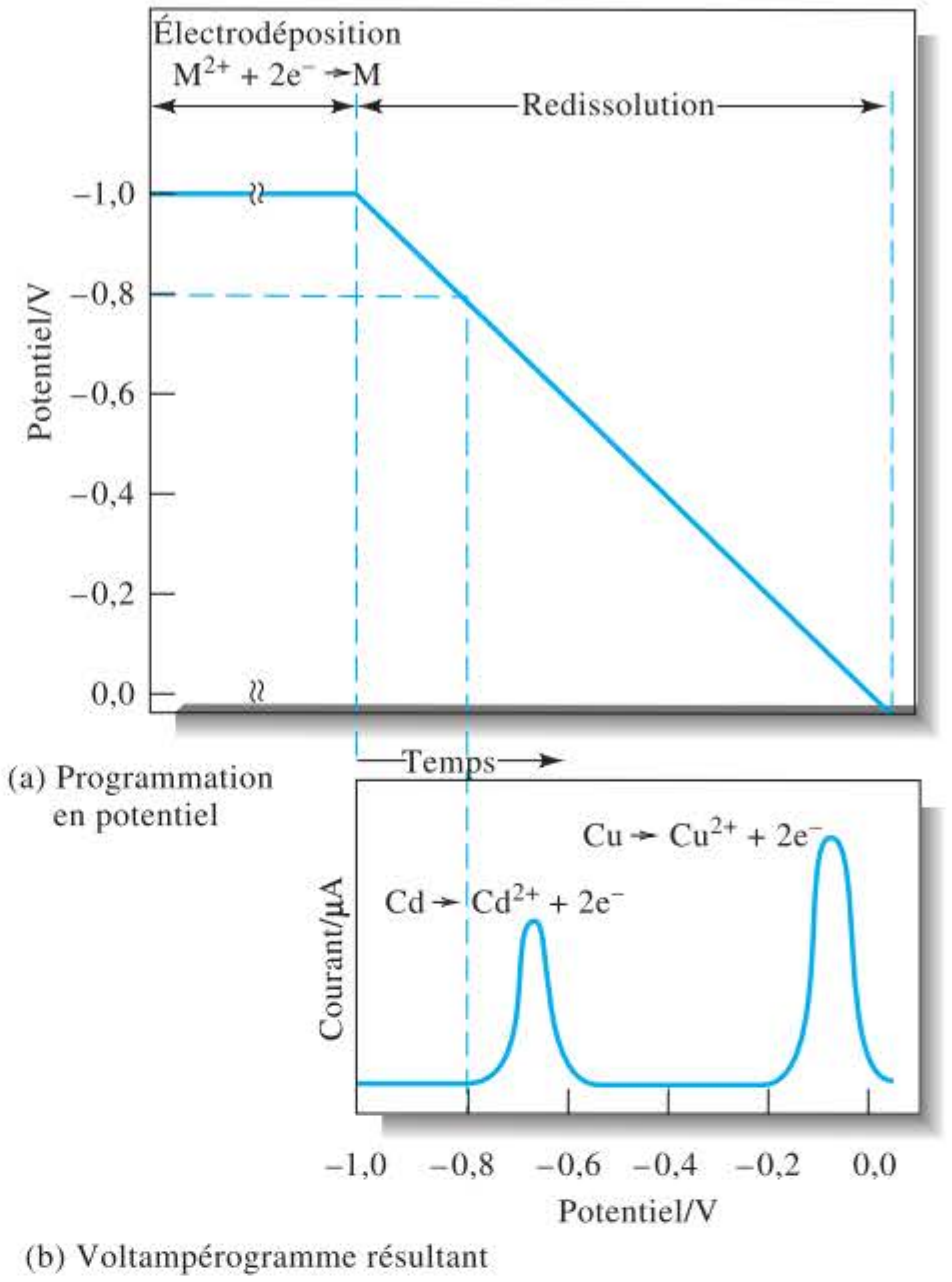


Figure 23-30 (a) Programmation en potentiel pour le dosage par redissolution de Cd^{2+} et Cu^{2+}. (b) Le voltampérogramme résultant.

est maintenue à ce potentiel pendant plusieurs minutes jusqu'à ce qu'une quantité significative des deux métaux se soit formée à l'électrode. On arrête alors l'agitation pendant environ 30 s tout en maintenant l'électrode à – 1 V. Ensuite, on déplace linéairement le potentiel de l'électrode vers des valeurs moins négatives tout en enregistrant le courant résultant en fonction du temps ou du potentiel. La **figure 23-30b** montre le voltampérogramme obtenu. À un potentiel de l'ordre de – 0,8 V vs ECS, le cadmium commence à s'oxyder, ce qui entraîne l'apparition d'un courant anodique. À mesure que le dépôt de cadmium se redissout, le courant croît, passe par un maximum, puis diminue jusqu'à retrouver sa valeur initiale. Lorsque le potentiel atteint environ – 0,1 V, on observe un second pic dû à l'oxydation du cuivre. Les hauteurs des deux pics sont proportionnelles aux concentrations des ions déposés.

Les méthodes par redissolution sont particulièrement bien adaptées à l'analyse des traces parce que l'étape de préconcentration par électrolyse permet de doser de très faibles quantités d'analyte avec une bonne exactitude. On peut ainsi doser des analytes en solution 10^{-6} à 10^{-9} M de manière simple et rapide.

23H-1 L'étape d'électrodéposition

Un avantage majeur des dosages par redissolution est la possibilité de préconcentration électrochimique de l'analyte avant l'étape de mesure.

En général, on ne dépose qu'une fraction de l'analyte au cours de l'étape d'électrodéposition. L'obtention de résultats quantitatifs dépend donc non seulement du contrôle du potentiel d'électrode, mais aussi de paramètres tels que l'aire de l'électrode, la durée d'électrodéposition et la vitesse d'agitation des solutions.

Les électrodes de travail sont en divers matériaux tels que le mercure, l'or, l'argent, le platine et le carbone sous diverses formes. L'électrode la plus utilisée est l'**électrode de mercure à goutte pendante** qui comporte une seule goutte de mercure (en contact avec un fil de platine) et se trouve facilement sur le marché. En général, cette électrode est équipée d'une microseringue à vis micrométrique pour contrôler exactement le

volume de la goutte. La goutte se forme à l'extrémité d'un capillaire par déplacement du piston d'une seringue contenant du mercure (figure 23-3b). On peut aussi utiliser les électrodes à disque tournant dans les analyses par redissolution.

Pour effectuer le dosage d'un ion métallique par redissolution anodique, on forme une nouvelle goutte, on enclenche l'agitation et on applique un potentiel de quelques dixièmes de volt plus négatif que le potentiel de demi-vague de l'ion étudié. On laisse se former le dépôt pendant une durée bien définie, usuellement comprise entre moins d'une minute pour des solutions 10^{-7} M et plus de 30 min pour des solutions 10^{-9} M. Ces durées sont rarement suffisantes pour qu'il y ait réduction significative de l'analyte. Leurs valeurs sont déterminées par la sensibilité de la méthode utilisée pour terminer l'analyse.

23H-2 L'étape voltampérométrique

L'analyte recueilli à l'électrode de travail peut être dosé par plusieurs méthodes voltampérométriques. Ainsi, dans un balayage anodique linéaire, que l'on a décrit au début de ce paragraphe, on arrête l'agitation environ 30 s après la fin de l'électrodéposition. La tension est ensuite diminuée linéairement à partir de sa valeur négative initiale, et le courant anodique est enregistré en fonction de la tension appliquée. Ce balayage linéaire donne naissance à une courbe du type représenté sur la figure 23-30b. Ces analyses sont généralement basées sur un étalonnage avec des solutions des cations étudiés et permettent d'atteindre assez aisément des écarts-types de l'ordre de 2%.

La plupart des autres méthodes voltampérométriques décrites dans le paragraphe précédent peuvent également s'appliquer. C'est la méthode impulsionnelle différentielle anodique qui est la plus largement utilisée, car elle produit les pics étroits qui sont souhaitables pour l'analyse de mélanges. On obtient aussi des pics très étroits en utilisant une électrode à film de mercure. On effectue l'électrodéposition d'un film mince de mercure sur une électrode inerte comme du carbone vitreux. Habituellement, le mercure se dépose simultanément avec l'analyte. Comme l'épaisseur du film ainsi formé est très inférieure au rayon d'une goutte de mercure, l'analyte est à la fois plus concentré et plus proche de l'interface. Il en résulte des pics anodiques particulièrement pointus, ce qui améliore la sensibilité et la résolution des mélanges. D'autre part, l'électrode à goutte pendante semble donner des résultats plus reproductibles, surtout aux concentrations en analyte relativement élevées. Par conséquent, c'est elle qui est utilisée dans la plupart des applications. La **figure 23-31** est un voltampérogramme par redissolution anodique impulsionnelle différentielle pour 5 cations dans un échantillon de miel minéralisé qui a été au contact de $GaCl_3$ $1 \cdot 10^{-5}$ M. Le voltampérogramme illustre l'excellence de la résolution et de la sensibilité.

On a développé de nombreuses variantes de la méthode par redissolution. Par exemple, on peut doser de nombreux cations par électrodéposition sur une cathode en platine. La quantité d'électricité (la charge) nécessaire pour redissoudre le dépôt est ensuite mesurée par coulométrie. Dans ce cas également, la méthode est bien adaptée aux dosages de traces. On a aussi développé des méthodes par redissolution cathodique pour doser les halogénures que l'on dépose d'abord sur une anode de mercure sous forme de sels de mercure(I) qui sont ensuite réduits par un courant cathodique.

23I LA VOLTAMPÉROMÉTRIE AVEC DES MICROÉLECTRODES

Au cours des deux dernières décennies, de nombreuses études voltampérométriques ont été effectuées avec des microélectrodes dont l'aire est au moins dix fois plus petite que celle des électrodes qui ont été décrites jusqu'ici. Le comportement électrochimique de ces minuscules électrodes est notablement différent de celui des

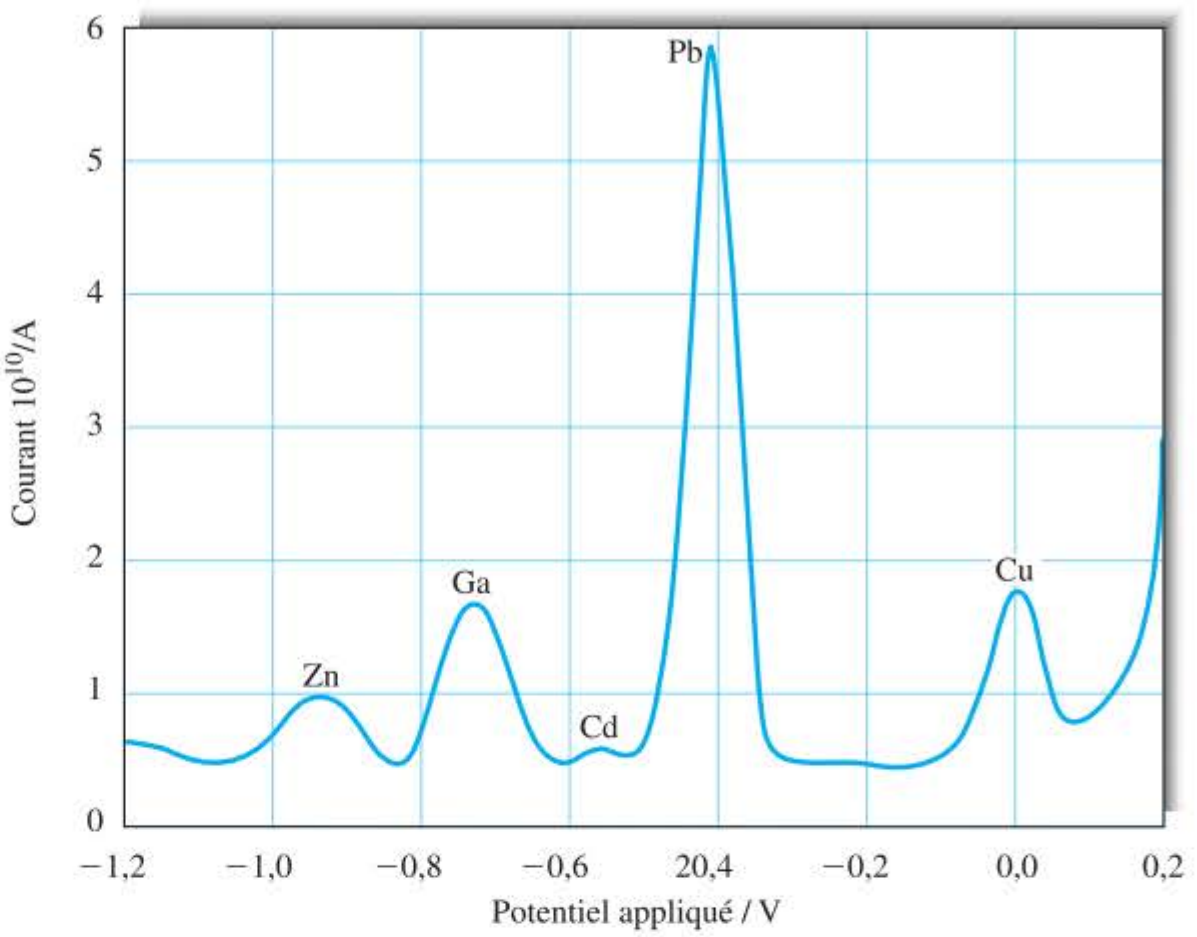


Figure 23-31 Voltampérogramme de redissolution anodique impulsionnelle différentielle lors de l'analyse d'un échantillon de miel minéralisé qui a été au contact de $GaCl_3$ (concentration finale dans la solution : $1 \cdot 10^{-5}$ M). Potentiel de dépôt : – 1,20 V. Durée de dépôt : 1200 s en solution non agitée. Hauteur de l'impulsion : 50 mV. Vitesse de balayage de potentiel anodique : 5 mV/s. (Reproduit (adapté) d'après G. Sannaa et al., *Anal. Chim. Acta.*, **2000**, *415*, 165, **DOI :** 10.1016/S0003-2670(00)00864-3, avec autorisation de Elsevier.)

électrodes classiques et peut présenter certains avantages.[21] Ces électrodes sont parfois appelées **électrodes microscopiques** ou **microélectrodes** pour les distinguer des électrodes voltampérométriques classiques. Leur taille est inférieure à 20 µm et peut aller jusqu'à 30 nanomètres de diamètre sur 2 µm de long ($A \approx 0{,}2\ \mu m^2$).

Les microélectrodes peuvent avoir plusieurs formes. La plus courante est une électrode plane construite en soudant à l'intérieur d'un fin capillaire une fibre de carbone de 5 µm de rayon, ou un fil d'or ou de platine dont les dimensions sont comprises entre 0,3 et 20 µm. On a utilisé de nombreuses autres formes et des tailles jusqu'à 20 Å dans une série d'applications. Les microélectrodes de mercure sont formées par électrodéposition du métal sur des électrodes en carbone ou en métal.

L'appareillage requis par ces microélectrodes est généralement plus simple que celui qui est montré sur la figure 23-2 ou sur la figure 23E-2 car il n'est pas nécessaire d'employer un système à trois électrodes. On peut se passer d'électrode auxiliaire parce que les courants sont tellement faibles (de l'ordre du picoampère au nanoampère) que la chute ohmique pratiquement inexistante ne déforme pas les vagues voltampérométriques et ne polarise pas l'électrode de référence.

On s'est tout d'abord intéressé aux microélectrodes microscopiques afin d'étudier les processus chimiques dans des cellules isolées (voir **figure 23-32**) ou à l'intérieur d'organes vivants, comme le cerveau des mammifères. Pour aborder ces problèmes, on a utilisé des électrodes assez petites pour n'entraîner aucune altération significative de la fonction de l'organe. On a aussi compris que les microélectrodes présentent certains avantages qui justifient leur application à d'autres sortes de problèmes analytiques. L'avantage lié à l'insignifiance de la chute ohmique permet d'utiliser des solvants qui ont de très faibles

[21] Voir R. M. Wightman, *Science*, **1988**, *240*, 415, **DOI :** 10.1126/science.240.4851.415 ; R. M. Wightman, *Anal. Chem.*, **1981**, *53*, 1125A, **DOI :** 10.1021/ac00232a004 ; S. Pons et M. Fleischmann, *Anal. Chem.*, **1987**, *59*, 1391A, **DOI :** 10.1021/ac00151a001 ; J. Heinze, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1993**, *32*, 1268 ; R. M. Wightman et D. O. Wipf, dans *Electroanalytical Chemistry*, A. J. Bard éd., vol 15, New York : Marcel Dekker, 1989 ; A. C. Michael et R. M. Wightman, dans *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*, 2e éd., P. T. Kissinger et W. R. Heineman éds, ch. 12, New York : Marcel Dekker, 1996 ; C. G. Zoski, dans *Modern Techniques in Electroanalysis*, P. Vanysek, éd, ch. 6, New York : Wiley, 1996.

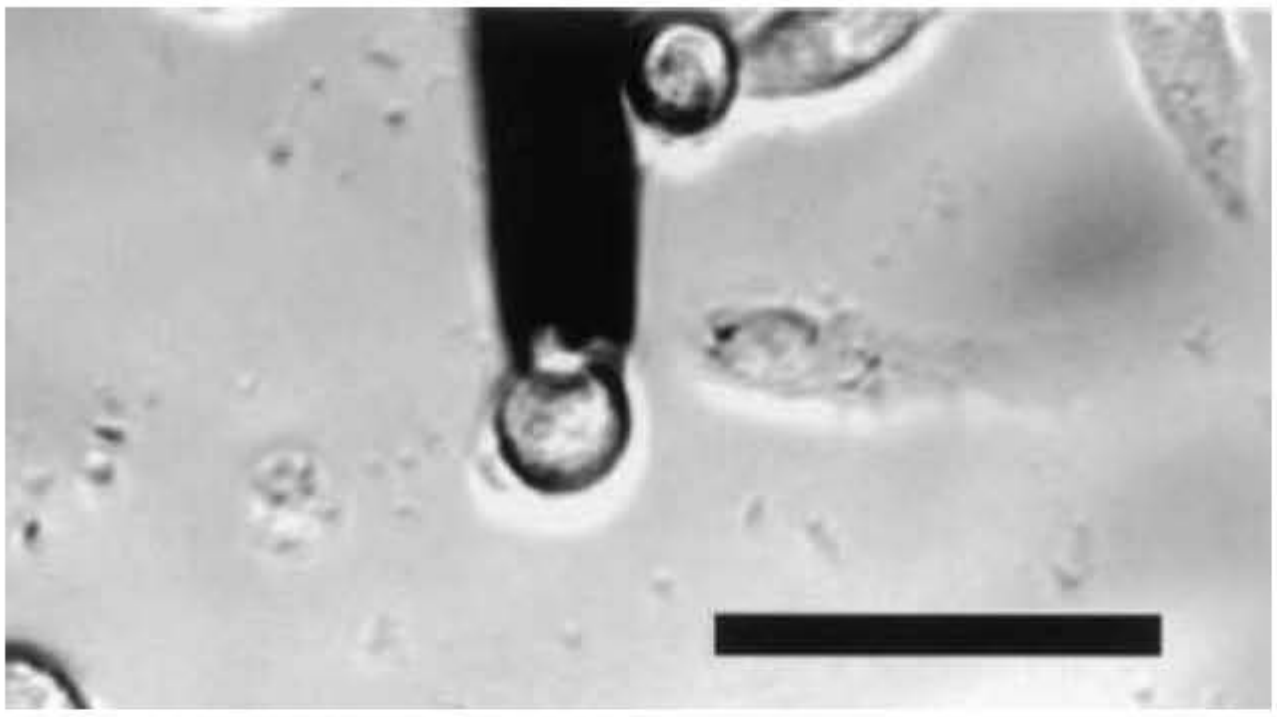


Figure 23-32 Image optique utilisant la microscopie à fond clair pour montrer une microélectrode en fibre de carbone au contact d'une cellule chromaffine bovine médullosurrénale. La solution extracellulaire était tamponnée en TRIS 10 mM contenant 150 mM NaCl, 2 mM $CaCl_2$, 1,2 mM $MgCl_2$ et 5 mM glucose. La barre noire correspond à 50 µm. (D'après L. Buhler et R. M. Wightman, non publié. Avec autorisation.)

constantes diélectriques, comme le toluène. Par ailleurs, le courant de charge capacitif, qui limite souvent la sensibilité, est réduit à une valeur d'autant plus insignifiante que la taille de l'électrode est réduite. Enfin, le flux (par cm^2) de matière vers une électrode (ou à partir d'elle) augmente lorsque la taille de l'électrode diminue, car la géométrie du champ de diffusion tend à être parfaitement hémisphérique. Il s'ensuit que des courants stationnaires s'établissent en une fraction de seconde dans les solutions non agitées, ce qui permet l'étude des intermédiaires que mettent en jeu les réactions électrochimiques rapides. À la lumière de l'énorme intérêt actuel pour les nanomatériaux et les biosenseurs pour doser des analytes dans de minuscules volumes de solution, la recherche et le développement dans ce domaine fécond vont encore certainement continuer.

SUR LE WEB

Utilisez un moteur de recherche pour trouver des firmes qui fabriquent des appareils de voltampérométrie par redissolution anodique. Vous devriez trouver notamment *ESA Inc.*, *Cypress Systems Inc.* et *Bioanalytical Systems*. Pour deux fabricants d'appareillage, comparez les électrodes de travail utilisées pour la voltampérométrie par redissolution anodique. Considérez les types d'électrodes (film mince, goutte de mercure pendante, etc.), si ce sont des électrodes tournantes, et si elles présentent des risques pour la santé. Comparez également les spécifications de deux appareils de deux firmes différentes. Dans cette comparaison, considérez les valeurs de potentiel d'électrodéposition, les durées d'électrodéposition, les domaines de balayage en potentiel, les vitesses de balayage et les prix.

QUESTIONS ET PROBLÈMES

23-1. Expliquez la différence entre
*(a) voltampérométrie et ampérométrie.
(b) voltampérométrie à balayage linéaire et voltampérométrie impulsionnelle.
*(c) voltampérométrie impulsionnelle différentielle et voltampérométrie à tension carrée.
(d) une électrode à disque tournant et une électrode annulaire.
*(e) un courant limite et un courant limite de diffusion.
(f) un flux laminaire et un flux turbulent.
*(g) le potentiel standard d'électrode et le potentiel de demi-vague dans le cas d'une réaction réversible à une électrode voltampérométrique.
(h) les méthodes de redissolution et la voltampérométrie classique.

23-2. Définissez
(a) un voltampérogramme.
(b) la voltampérométrie hydrodynamique.
(c) la couche de diffusion de Nernst.
(d) une électrode à film de mercure.
(e) le potentiel de demi-vague.
(f) le courant de diffusion.

***23-3.** Pourquoi utilise-t-on une concentration élevée en électrolyte support dans la plupart des méthodes électroanalytiques ?

23-4. Pourquoi l'électrode de référence est-elle placée à côté de l'électrode de travail dans une cellule à trois électrodes ?

***23-5.** Pourquoi faut-il tamponner les solutions en voltampérométrie organique ?

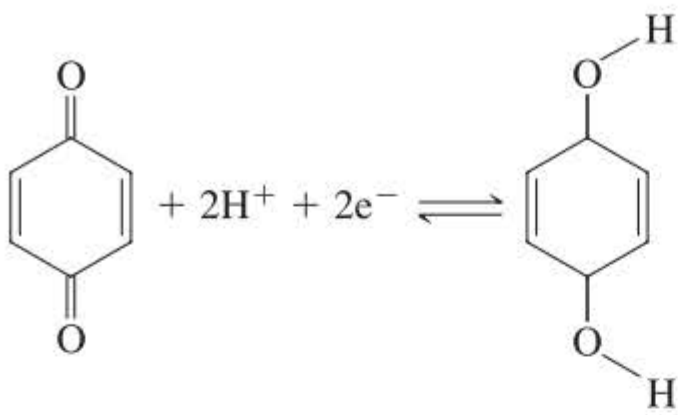
23-6. Pourquoi les méthodes de redissolution sont-elles plus sensibles que les autres méthodes voltampérométriques ?

***23-7.** À quoi sert l'étape d'électrodéposition dans les analyses par redissolution ?

23-8. Citez les avantages et les inconvénients de l'électrode de mercure à goutte tombante par rapport aux électrodes de platine ou de carbone.

***23-9.** Montrez comment employer l'équation 23-13 pour déterminer le nombre n d'électrons impliqués dans une réaction réversible sur une électrode.

23-10. La quinone subit une réduction réversible en hydroquinone sur une électrode de travail voltampérométrique. La réaction est



Quinone Hydroquinone

(a) En admettant que les coefficients de diffusion de la quinone et de l'hydroquinone sont les mêmes, calculez le potentiel de demi-vague (vs ECS) de la réduction de l'hydroquinone à une électrode à disque à partir d'une solution agitée tamponnée à pH 7,0.

(b) Répétez le calcul de (a) pour une solution tamponnée à pH 5,0.

23-11. On peut doser les ions sulfate par une méthode de titrage ampérométrique en utilisant Pb^{2+} comme titrant. Si l'on fixe le potentiel d'une électrode de mercure à – 1,00 V vs ECS, on peut utiliser le courant pour suivre la concentration en Pb^{2+} au cours du titrage. Lors d'un étalonnage, on a trouvé que le courant limite, après correction pour le bruit de fond et les courants résiduels, est relié à la concentration en Pb^{2+} par la relation $i_l = 10c_{Pb^{2+}}$, où i_l est le courant limite en mA et $c_{Pb^{2+}}$ est la concentration en Pb^{2+} en mM. La réaction de titrage est :

$$SO_4^{2-} + Pb^{2+} \rightarrow PbSO_4(s) \qquad K_s = 1{,}6 \cdot 10^{-8}$$

Si l'on titre 25 mL de Na_2SO_4 0,025 M par du $Pb(NO_3)_2$ 0,040 M, développez la courbe de titrage en format de feuille de calcul et portez en graphique le courant limite en fonction du volume titrant.

23-12. On a mentionné qu'on peut obtenir de nombreux polarogrammes sur une solution sans qu'il y ait consommation significative de l'analyte électroactif. Supposez qu'au cours d'une expérience de polarographie, le courant limite soit enregistré pendant 45 minutes dans 60 mL d'une solution de Cu^{2+} 0,08 M. Si le courant moyen vaut 6,0 µA pendant la durée de l'expérience, quelle fraction de cuivre aura été consommée ?

***23-13.** Une solution inconnue de cadmium(II) a été analysée par polarographie par la méthode des additions connues. Un échantillon de 25,00 mL de cette solution donne un courant limite de diffusion de 1,86 µA. Après addition à cet échantillon de 5,00 mL d'une solution étalon de Cd^{2+} $2{,}12 \cdot 10^{-3}$ M, on mesure un courant limite de diffusion de 5,27 µA. Calculez la concentration de Cd^{2+} dans la solution inconnue.

23-14. (a) Quels sont les avantages des microélectrodes en voltampérométrie. (b) Se pourrait-il qu'une électrode soit trop petite ? Expliquez votre réponse.

23-15. **Problème-défi.** On a proposé une méthode pour le dosage de volumes microscopiques (nL) par voltampérométrie par redissolution anodique (W.R. Vandaveer et I. Fritsch, *Anal. Chem*, **2002**, *74*, 3575, **DOI:** 10.1021/ac011036s). Dans cette méthode, on dépose sur une électrode la totalité d'un métal contenu dans le petit volume à mesurer, puis on le redissout. Le volume de solution V_s est lié à la charge totale Q requise pour redissoudre le métal par la relation :

$$V_s = \frac{Q}{nFC}$$

où n est le nombre de moles d'électrons par mole d'analyte, F est la constante de Faraday et C est la concentration molaire de l'ion métallique avant l'électrolyse.

(a) À partir de la loi de Faraday (voir équation 22-8), dérivez l'équation ci-dessus pour V_s.

(b) Au cours d'une expérience, on a déposé du Ag(s) à partir d'une solution 8,00 mM en $AgNO_3$. On a électrolysé la solution pendant 30 minutes à un potentiel de – 0,700 V par rapport à une couche d'or utilisée comme pseudoréférence. On a utilisé une électrode tubulaire nanoruban. L'argent a ensuite été redissous en utilisant une vitesse de balayage linéaire de 0,10 V/s. Le tableau suivant présente des résultats idéalisés de redissolution anodique. Déterminez par intégration la charge totale requise pour redissoudre l'argent de l'électrode tubulaire. Utilisez à cet effet une intégration manuelle à l'aide de la règle de Simpson ou reportez-vous à *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry, 2e éd.*, chapitre 11, pour effectuer l'intégration à l'aide d'Excel. À partir de la charge, déterminez le volume de solution à partir duquel on a déposé l'argent.

Potentiel/V	Courant/nA	Potentiel/V	Courant/nA
– 0,50	0,000	– 0,123	– 1,10
– 0,45	– 0,001	– 0,115	– 1,00
– 0,40	– 0,02	– 0,10	– 0,80
– 0,30	– 0,10	– 0,09	– 0,65
– 0,25	– 0,20	– 0,08	– 0,52
– 0,22	– 0,30	– 0,065	– 0,37
– 0,20	– 0,44	– 0,05	– 0,22
– 0,18	– 0,67	– 0,025	– 0,12
– 0,175	– 0,80	0,00	– 0,05
– 0,168	– 1,00	0,05	– 0,03
– 0,16	– 1,18	0,10	– 0,02
– 0,15	– 1,34	0,15	– 0,005
– 0,135	– 1,28		

(c) Suggérez des expériences pour montrer si tout l'Ag^+ a été réduit en Ag(s) au cours de l'étape de dépôt.

(d) Importe-t-il que la goutte soit d'une forme parfaitement hémisphérique ? Pourquoi ?

(e) Décrivez une méthode alternative à laquelle vous pourriez comparer la méthode proposée ci-dessus.

PARTIE V

Les méthodes spectrochimiques

Chapitre 24
Introduction aux méthodes spectrochimiques

Chapitre 25
Les appareils de spectrométrie optique

Chapitre 26
La spectroscopie d'absorption moléculaire

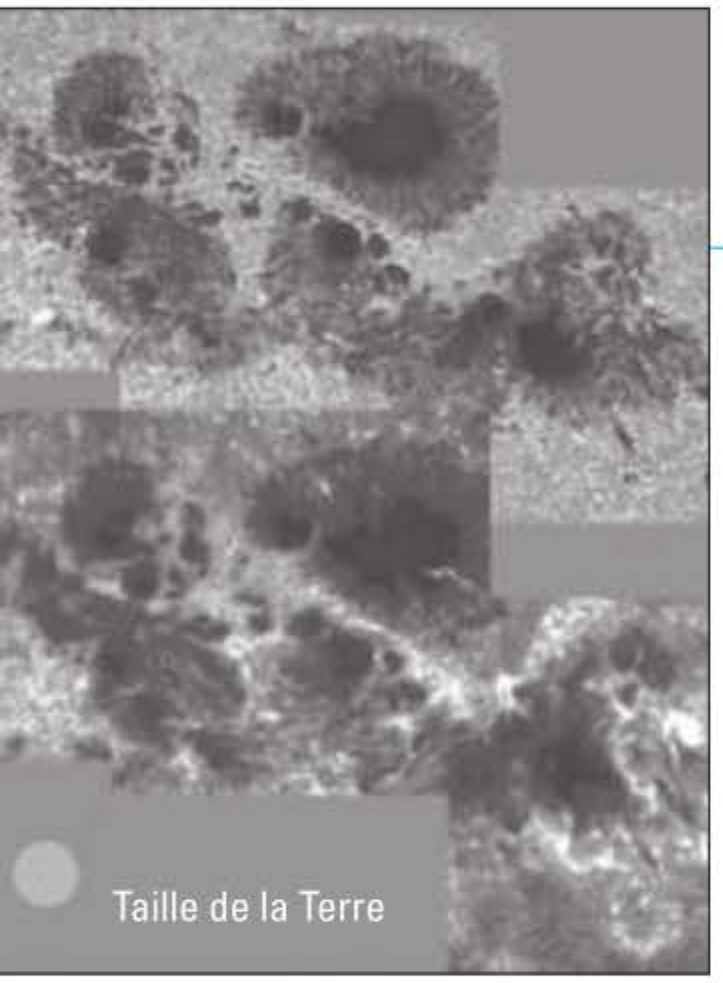
Chapitre 27
La spectroscopie de fluorescence moléculaire

Chapitre 28
La spectroscopie atomique

Chapitre 29
La spectrométrie de masse

CHAPITRE 24

Introduction aux méthodes spectrochimiques



M. Sigwarth, J. Elrod, K.S. Balasubramaniam, S. Fletcher/NSO/AURA/NSF

Ce montage photographique d'un groupe de taches solaires a été obtenu le 29 mars 2001 par le télescope solaire Dunn du *Sacramento Peak Observatory* au Nouveau Mexique. La partie inférieure, constituée de quatre photos, a été prise à une longueur d'onde de 393,4 nm et la partie supérieure à 430,4 nm. L'image inférieure montre la concentration en ions calcium, l'intensité de la couleur étant proportionnelle à la quantité d'ions dans la tache solaire. L'image supérieure indique la présence de la molécule CH. En utilisant de telles données, on peut déterminer l'emplacement et l'abondance de n'importe quelle espèce chimique dans l'univers observable. Notez que la Terre a la taille du grand cœur noir de la tache solaire dans le coin supérieur gauche des deux montages.

Les mesures basées sur la lumière et d'autres formes de rayonnement électromagnétique s'utilisent largement en chimie analytique. Les interactions entre rayonnement et matière constituent l'objet d'une science appelée ***spectroscopie****. Les méthodes analytiques spectroscopiques se basent sur la mesure de la quantité de rayonnement émis ou absorbé par les espèces moléculaires ou atomiques étudiées.*[1] *On peut classer les méthodes spectroscopiques selon le domaine du spectre électromagnétique impliqué dans la mesure, comme les rayons γ, les rayons X, le rayonnement ultraviolet (UV), le visible, le rayonnement infrarouge (IR), les micro-ondes et les ondes radio. L'usage courant étend même le domaine des méthodes spectroscopiques jusqu'à y inclure des techniques qui n'impliquent pas de rayonnement électromagnétique, comme l'acoustique, la spectrométrie de masse et la spectroscopie électronique.*

La spectroscopie a joué un rôle essentiel dans le développement de la théorie atomique moderne. De plus, les ***méthodes spectrochimiques*** *ont fourni les outils qui sont sans doute les plus utilisés pour l'élucidation de la structure moléculaire ainsi que pour l'analyse qualitative et quantitative de composés inorganiques et organiques.*

Ce chapitre présente les principes fondamentaux nécessaires pour comprendre les mesures effectuées avec des rayonnements électromagnétiques, surtout celles qui se rapportent à l'absorption des rayonnements UV, visible et IR, en mettant l'accent sur la nature du rayonnement électromagnétique et ses interactions avec la matière. Les cinq chapitres suivants sont consacrés aux appareils spectroscopiques (chapitre 25), à la spectroscopie d'absorption moléculaire (chapitre 26), à la spectroscopie de fluorescence moléculaire (chapitre 27), à la spectroscopie atomique (chapitre 28) et à la spectrométrie de masse (chapitre 29).

Les méthodes qui utilisent ou produisent des rayonnements UV, visible ou IR sont souvent appelées des méthodes spectroscopiques optiques. Les autres méthodes utilisées emploient les zones spectrales des rayons γ, des rayons X, des micro-ondes et des ondes radio.

[1] Pour une étude ultérieure, voir D. A. Skoog, F. J. Holler et S. R. Crouch, *Principles of Instrumental Analysis,* 6e éd., sections 2-3, Belmont, CA : Brooks/Cole, 2007 ; F. Settle, éd., *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry,* sections III-IV, Upper Saddle River, NJ : Prentice-Hall, 1997 ; J. D. Ingle Jr. et S. R. Crouch, *Spectrochemical Analysis*. Upper Saddle River, NJ : Prentice-Hall, 1988 ; E. J. Meehan, dans *Treatise on Analytical Chemistry*, 2e éd., P. J. Elving, E. J. Meehan et I. M. Kolthoff, éds., Partie I, Vol. 7, Chapitres 1-3. New York : Wiley, 1981.

24A PROPRIÉTÉS DU RAYONNEMENT ÉLECTROMAGNÉTIQUE

Un **rayonnement électromagnétique** est une forme d'énergie qui se propage dans l'espace à de très grandes vitesses. On appelle **lumière** un rayonnement électromagnétique dans le domaine UV/visible et parfois IR, bien que, en toute rigueur, ce terme ne se rapporte qu'au rayonnement visible. On peut décrire le rayonnement électromagnétique comme une onde caractérisée par sa longueur d'onde, sa fréquence, sa vitesse et son amplitude. Contrairement aux ondes sonores, la lumière n'a pas besoin de support matériel pour se transmettre ; elle traverse donc facilement le vide. La lumière se propage environ un million de fois plus vite que le son.

Le modèle ondulatoire ne peut rendre compte des phénomènes associés à l'absorption ou à l'émission d'énergie rayonnante. Pour ces processus, on traite le rayonnement électromagnétique comme des paquets d'énergie discrets ou corpuscules appelés **photons** ou **quanta**. Ces deux représentations du rayonnement, corpusculaire et ondulatoire, ne s'excluent pas mutuellement, mais sont complémentaires. En fait, l'énergie d'un photon est proportionnelle à la fréquence du rayonnement, comme on le verra. Cette dualité s'applique aussi aux flux d'électrons, de protons et d'autres particules élémentaires qui peuvent présenter des effets d'interférence et de diffraction typiquement associés à un comportement ondulatoire.

Courtesy of the Archives, California Institute of Technology

Richard P. Feynman (1918-1988) fut l'un des scientifiques les plus renommés du 20e siècle. Il a reçu le prix Nobel de Physique en 1965 pour son rôle dans le développement de l'électrodynamique quantique. En plus de ses nombreuses contributions scientifiques variées, il fut un enseignant remarquable, et ses cours et ses ouvrages ont eu une influence majeure sur l'enseignement de la physique et des sciences en général.

« *Nous savons maintenant comment se comportent les électrons et les photons. Mais comment puis-je décrire ce comportement ? Si je dis qu'ils se comportent comme des particules, je donne une fausse impression ; de même si je dis qu'ils se comportent comme des ondes. Ils se comportent d'une manière propre, inimitable, que l'on pourrait qualifier techniquement de comportement de mécanique quantique. Ce comportement ne ressemble en rien à ce que vous avez vu jusqu'ici.* – R. P. Feynman.[2]

24A-1 Propriétés des ondes

Pour traiter des phénomènes tels que réflexion, réfraction, interférence et diffraction, on peut représenter le rayonnement électromagnétique par des ondes constituées de champs électrique et magnétique qui oscillent perpendiculairement l'un à l'autre, comme le montre la **figure 24-1a**. Le champ électrique d'une onde monochromatique oscille de manière sinusoïdale dans l'espace et dans le temps, comme le montre la **figure 24-1b**. Il est représenté par un vecteur dont la longueur est proportionnelle à la force du champ. L'abscisse de ce graphique est soit le temps où le rayonnement passe en un point donné de l'espace, soit la distance parcourue par l'onde à un instant donné. Notez que la direction d'oscillation du champ est perpendiculaire à la direction de propagation du rayonnement.

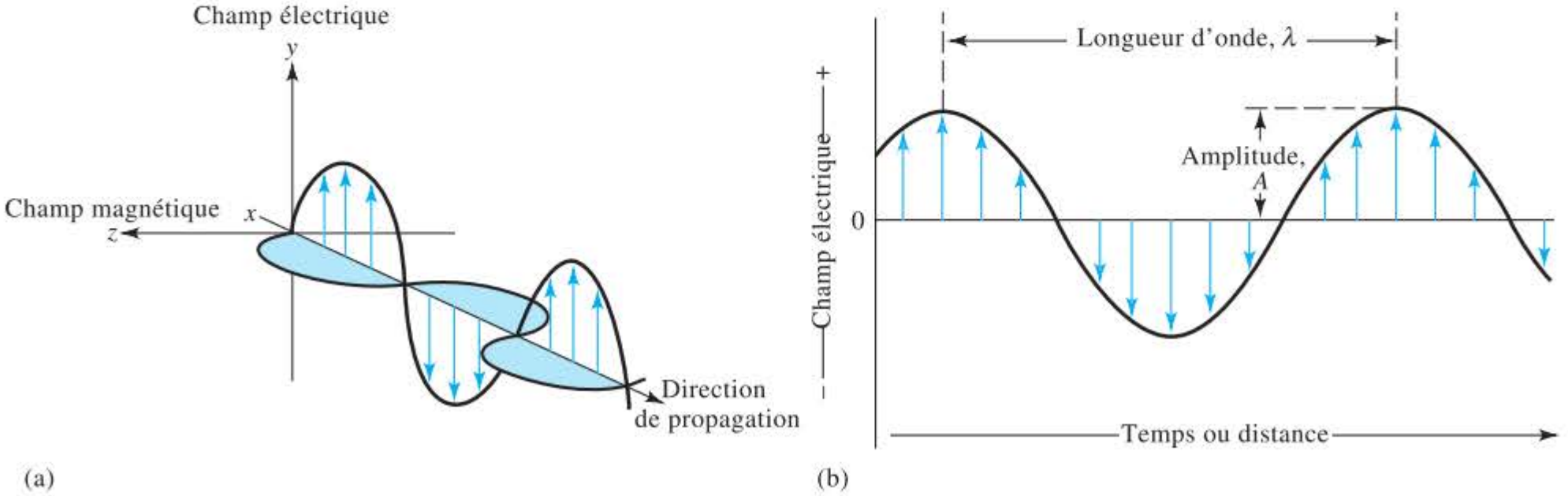


Figure 24-1 Nature ondulatoire d'un rayonnement électromagnétique monochromatique. En (a), une onde polarisée plane se propage le long de l'axe des abscisses. Le champ électrique oscille dans un plan perpendiculaire au champ magnétique. En (b), on ne montre que les oscillations du champ électrique. L'amplitude de l'onde est la longueur du vecteur champ électrique au maximum de l'onde, alors que la longueur d'onde est la distance entre deux maxima successifs.

[2] R. P. Feynman, *The Character of Physical Law*, p. 122. New York : Random House, 1994.

L'**amplitude** d'une onde électromagnétique est une quantité vectorielle qui donne une mesure de la force du champ électrique ou magnétique à un maximum de l'onde.

La **période** d'une onde électromagnétique est le temps (en secondes) entre deux passages de maxima ou de minima successifs en un point de l'espace.

La **fréquence** d'une onde électromagnétique est le nombre d'oscillations qui se produisent en une seconde.

L'unité de fréquence est le **hertz** (Hz), qui correspond à une oscillation par seconde. Donc, 1 Hz = 1 s^{-1}. La fréquence d'un rayonnement électromagnétique ne change pas quand il passe d'un milieu à un autre.

TABLEAU 24-1

Unités de longueur d'onde de plusieurs régions spectrales

Région	Unité	Définition
Rayons X	angström, Å	10^{-10} m
Ultraviolet-visible	nanomètre, nm	10^{-9} m
Infrarouge	micromètre, µm	10^{-6} m

Caractéristiques de l'onde

La figure 24-1b montre l'**amplitude** A de l'onde sinusoïdale et définit la longueur d'onde λ. La **période** p du rayonnement est le temps séparant les passages de deux maxima (ou minima) successifs en un point donné de l'espace. La **fréquence** ν est le nombre d'oscillations par seconde du vecteur champ électrique et vaut $1/p$.

La fréquence d'une onde lumineuse, ou de n'importe quel rayonnement électromagnétique, est déterminée par la source qui l'émet et reste constante indépendamment du milieu traversé. Par contre, la **vitesse** v du front d'onde à travers un milieu donné dépend de la composition du milieu et de la fréquence. La **longueur d'onde** λ est la distance entre deux maxima ou minima successifs d'une onde. Le produit de la fréquence (en ondes par unité de temps) par la longueur (en distance par onde) donne la vitesse de l'onde en distance par unité de temps (cm s^{-1} ou m s^{-1}) comme le montre l'équation 24-1. Notez que la vitesse et la longueur d'onde dépendent toutes deux du milieu.

La vitesse et la longueur d'onde d'un rayonnement électromagnétique diminuent toutes deux lorsque le rayonnement passe du vide ou de l'air à un milieu plus dense, alors que la fréquence reste constante.

$$v = \nu\lambda \tag{24-1}$$

Le **tableau 24-1** donne les unités de longueur d'onde de plusieurs régions spectrales.

La vitesse de la lumière

Dans le vide, la vitesse de la lumière est maximale. Cette vitesse, représentée par le symbole c, vaut $2{,}99792 \cdot 10^8$ m s^{-1}. La vitesse de la lumière dans l'air n'est inférieure que d'environ 0,03% à sa vitesse dans le vide. Dès lors, pour l'air comme pour le vide, l'équation 24-1 donne valablement la vitesse de la lumière avec trois chiffres significatifs.

Notez que dans l'équation 24-1, v (distance/temps) = ν (~~onde~~/temps) × λ (distance/~~onde~~).

$$c = \nu\lambda = 3{,}00 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1} = 3{,}00 \cdot 10^{10} \text{ cm s}^{-1} \tag{24-2}$$

Avec trois chiffres significatifs, l'équation 24-2 peut s'appliquer dans l'air comme dans le vide.

Dans un milieu matériel, la lumière se propage à une vitesse inférieure à c à cause des interactions entre son champ électromagnétique et les électrons des atomes ou des molécules du milieu. Puisque la fréquence du rayonnement est constante, la longueur d'onde doit diminuer lorsque la lumière passe du vide à un milieu matériel (voir équation 24-1). Cet effet est illustré par la **figure 24-2** pour un faisceau de rayonnement visible. Notez que cet effet peut être très important.

L'**indice de réfraction** n d'un milieu est une mesure de l'interaction entre un rayonnement électromagnétique et le milieu qu'il traverse. Il est défini par $n = c/v$. Par exemple, l'indice de réfraction de l'eau à la température ordinaire vaut 1,33, ce qui signifie que le rayonnement traverse l'eau à une vitesse de $c/1{,}33$ soit $2{,}26 \cdot 10^{10}$ cm/s. Autrement dit, la lumière se propage dans l'eau 1,33 fois plus lentement que dans le vide, alors que sa fréquence reste constante.

Le **nombre d'onde** $\bar{\nu}$ est une autre manière de décrire un rayonnement électromagnétique. Il est défini comme le nombre d'ondes par centimètre et vaut $1/\lambda$. Par définition, $\bar{\nu}$ s'exprime en cm^{-1}.

EXEMPLE 24-1

Calculez le nombre d'onde d'un faisceau de rayonnement infrarouge qui a une longueur d'onde de 5,00 µm.

Solution

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{5{,}00 \text{ µm} \times 10^{-4} \text{ cm/µm}} = 2000 \text{ cm}^{-1}$$

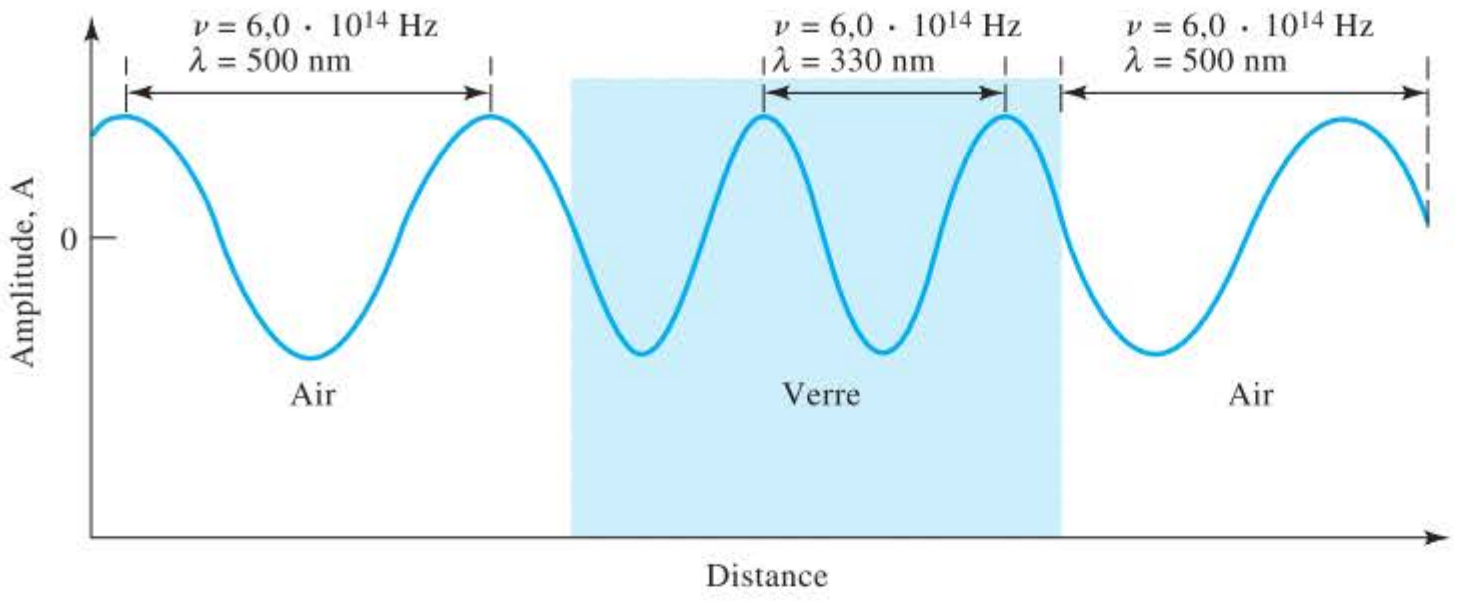


Figure 24-2 Variation de la longueur d'onde d'un rayonnement qui passe de l'air dans un verre dense, puis de nouveau dans l'air. Notez que la longueur d'onde est plus courte d'environ 200 nm, soit plus de 30%, lorsqu'il passe dans le verre et que l'inverse se produit lorsque le rayonnement revient dans l'air.

Puissance et intensité d'un rayonnement

La **puissance** P en watts (W) d'un rayonnement est l'énergie du faisceau qui atteint une aire donnée par unité de temps. L'**intensité** I est la puissance par unité d'angle solide.[3] Ces grandeurs sont proportionnelles au carré de l'amplitude A du champ électrique (voir figure 24-1b). Bien que ce ne soit pas tout à fait correct, puissance et intensité sont souvent utilisées comme synonymes.

24A-2 Nature corpusculaire de la lumière : les photons

Pour beaucoup d'interactions rayonnement-matière, il est utile de considérer que la lumière est constituée de photons ou quanta. L'énergie d'un photon (ou quantum) est liée à sa longueur d'onde, sa fréquence et son nombre d'onde par

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\bar{\nu} \tag{24-3}$$

où h est la constante de Planck ($6{,}63 \cdot 10^{-34}$ J s). Notez que le nombre d'onde et la fréquence sont directement proportionnels à l'énergie du photon, contrairement à la longueur d'onde qui est inversement proportionnelle à l'énergie. La puissance d'un rayonnement est directement proportionnelle au nombre de photons par seconde.

Le **nombre d'onde** $\bar{\nu}$ en cm^{-1} (Kayser) s'utilise généralement pour décrire le rayonnement infrarouge. La région du spectre infrarouge la plus utilisée pour la détection et le dosage d'espèces organiques est comprise entre 2,5 et 15 µm, c'est-à-dire des nombres d'onde compris entre 4000 et 667 cm^{-1}. Le nombre d'onde d'un rayonnement électromagnétique est proportionnel à son énergie et donc à sa fréquence.

Un rayonnement électromagnétique est constitué de particules appelées **photons** qui ont une masse nulle et une énergie $h\nu$.

Un peu de latin. Un quant**um** désigne un « grain » d'énergie. Au pluriel, ce sont des quanta.

L'équation 24-3 donne l'énergie d'un rayonnement en **joules**, unité SI où 1 joule (J) est le travail effectué par une force de 1 newton (N) agissant sur une distance de 1 mètre.

La fréquence et le nombre d'onde sont tous deux proportionnels à l'énergie du photon.

On parle parfois de « une mole de photons » à propos de $6{,}022 \cdot 10^{23}$ paquets d'énergie d'une longueur d'onde donnée. L'énergie d'une mole de photons d'une longueur d'onde de 5,00 µm vaut donc $6{,}022 \cdot 10^{23}$ photons/mol de photons × $3{,}98 \cdot 10^{-20}$ J/photon = 24,0 kJ/mol de photons.

EXEMPLE 24-2

Calculez l'énergie (en joules) d'un photon du rayonnement décrit dans l'exemple 24-1.

Solution

En appliquant l'équation 24-3, on peut écrire

$$E = hc\bar{\nu} = 6{,}63 \cdot 10^{-34}\ \text{J} \cdot \cancel{\text{s}} \times 3{,}00 \cdot 10^{10}\ \frac{\cancel{\text{cm}}}{\cancel{\text{s}}} \times 2000\ \cancel{\text{cm}}^{-1}$$
$$= 3{,}98 \cdot 10^{-20}\ \text{J}$$

[3] L'angle solide est une portion d'espace limitée par une surface conique ayant pour sommet la source elle-même. On l'exprime en stéradians (sr).

24B INTERACTION ENTRE RAYONNEMENT ET MATIÈRE

Les interactions les plus intéressantes utilisées en spectroscopie font intervenir les transitions entre différents niveaux d'énergie des espèces chimiques. D'autres interactions, comme la réflexion, la réfraction, la diffusion élastique, l'interférence et la diffraction, sont souvent liées aux propriétés intrinsèques des matériaux plutôt qu'aux niveaux d'énergie spécifiques des molécules ou des atomes. Bien que ces interactions intrinsèques soient aussi utilisées en spectroscopie, on limitera la discussion suivante aux interactions qui impliquent des transitions entre niveaux d'énergie. Les types d'interactions spécifiques que l'on observe dépendent essentiellement de l'énergie du rayonnement utilisé et du mode de détection.

24B-1 Le spectre électromagnétique

Le spectre électromagnétique couvre un domaine extrêmement étendu d'énergies (fréquences) et donc de longueurs d'onde (voir **tableau 24-2**). Les fréquences utilisées sont comprises entre $> 10^{19}$ Hz (rayons γ) et 10^3 Hz (ondes radio). Ainsi, un photon de rayons X ($\nu \approx 3 \cdot 10^{18}$ Hz, $\lambda \approx 10^{-10}$ m) est environ 10 000 fois plus énergétique qu'un photon émis par une lampe ordinaire ($\nu \approx 3 \cdot 10^{14}$ Hz, $\lambda \approx 10^{-6}$ m) et 10^{15} fois plus énergétique qu'un photon de fréquence radio ($\nu \approx 3 \cdot 10^3$ Hz, $\lambda \approx 10^5$ m).

La planche en couleur 21 montre les principales régions spectrales. Notez que le domaine visible auquel l'œil humain est sensible ne représente qu'une infime partie du spectre total. Les rayonnements gamma (γ) et les ondes radio ne diffèrent de la lumière visible que par l'énergie (fréquence) de leurs photons.

La **figure 24-3** montre les régions du spectre électromagnétique utilisées à des fins analytiques ainsi que les types de transitions atomiques et moléculaires qui résultent des interactions entre le rayonnement et l'échantillon. Notez que les rayonnements de faible

TABLEAU 24-2
Régions du spectre UV, visible et IR

Région	Domaine de longueurs d'onde
UV	180-380 nm
Visible	380-780 nm
IR proche	0,78-2,5 μm
IR lointain	2,5-50 μm

On peut retenir l'ordre des couleurs dans le spectre par le moyen mnémotechnique **ROJ V BIV** qui rappelle **R**ouge, **O**range, **J**aune, **V**ert, **B**leu, **I**ndigo, **V**iolet.

La **région visible** du spectre s'étend d'environ 400 nm à 800 nm (voir tableau 24-2).

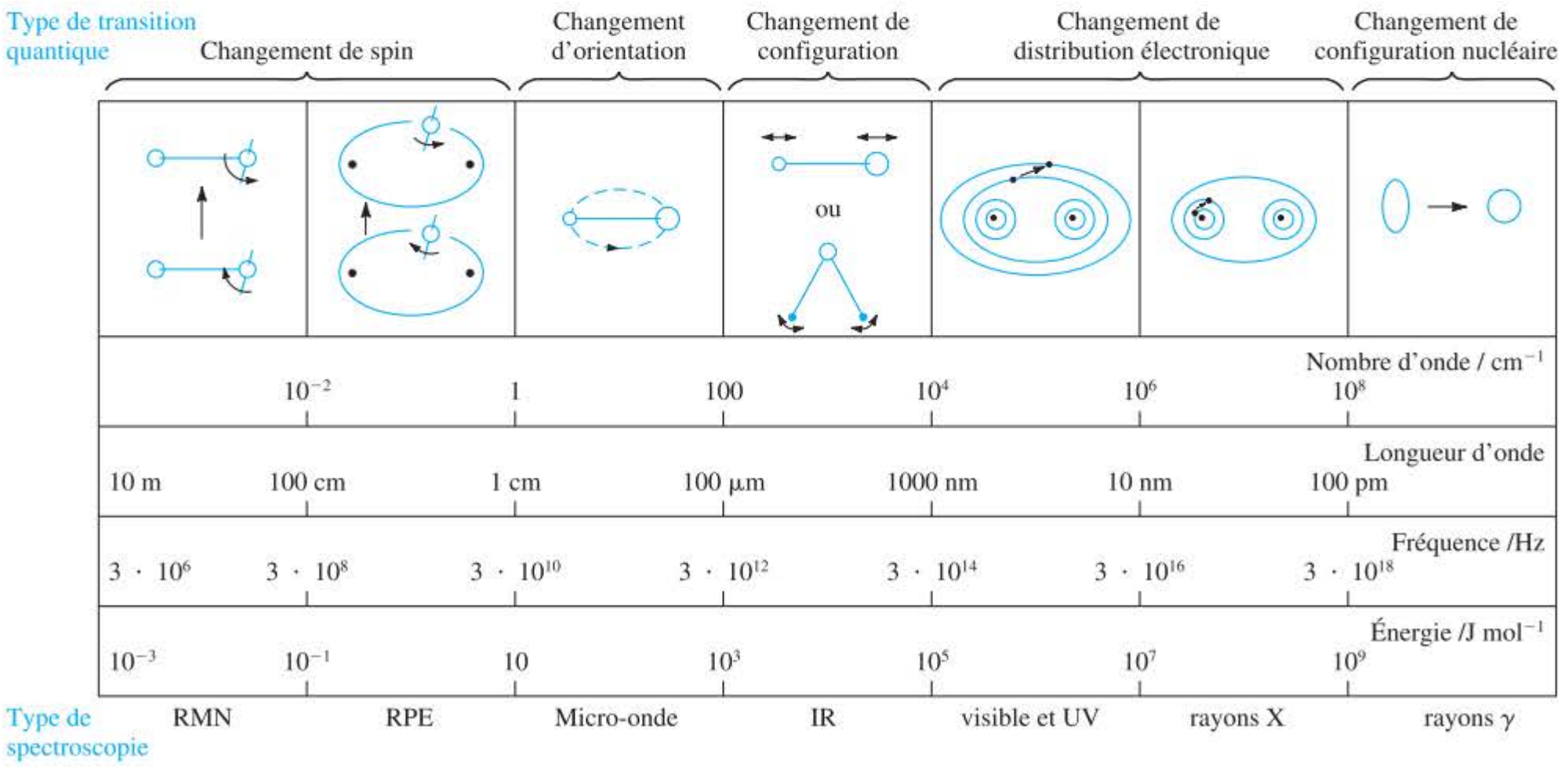


Figure 24-3 Les régions du spectre électromagnétique. L'interaction d'un analyte avec un rayonnement électromagnétique peut causer ces types de transitions. Notez que les changements de distribution électronique se produisent dans la région UV-visible. Le nombre d'onde, la longueur d'onde, la fréquence et l'énergie sont caractéristiques des rayonnements électromagnétiques. (D'après C. N. Banwell, *Fundamentals of Molecular Spectroscopy*, 3e éd., New York ; McGraw-Hill, 1983, p. 7.)

énergie utilisés en résonance magnétique nucléaire (RMN) et en résonance paramagnétique électronique (RPE)* induisent des modifications minimes, comme des changements de spin, alors que les rayonnements de haute énergie employés en spectroscopie γ peuvent avoir des effets beaucoup plus spectaculaires, comme des changements de configuration nucléaire.

Les méthodes spectrochimiques qui emploient non seulement le rayonnement visible mais également l'ultraviolet et l'infrarouge sont souvent appelées des **méthodes optiques** bien que l'œil humain ne soit sensible à aucun de ces deux rayonnements. Cette terminologie résulte des nombreuses analogies entre les appareils utilisés dans ces trois régions spectrales et des similitudes d'interactions entre ces trois types de rayonnement avec la matière.

Les **méthodes optiques** sont des méthodes spectroscopiques basées sur les rayonnements ultraviolet, visible et infrarouge.

24B-2 Les mesures spectroscopiques

Les spectroscopistes utilisent les interactions du rayonnement avec la matière pour obtenir des informations sur un échantillon. Plusieurs éléments chimiques ont été découverts par spectroscopie (voir encadré 24-1). En général, on stimule l'échantillon en lui appliquant de l'énergie sous forme de chaleur, de courant électrique, de lumière, de particules ou de réaction chimique. Avant qu'on lui applique l'excitation, l'analyte est majoritairement dans son état énergétique le plus bas, ou **état fondamental**. Suite à l'excitation, l'espèce analyte subit une transition vers un état énergétique plus élevé, ou **état excité**. On acquiert des informations sur l'analyte en analysant le rayonnement électromagnétique émis lorsqu'il revient à son état fondamental ou en mesurant la quantité de rayonnement électromagnétique absorbée lors de l'excitation.

La **figure 24-4** illustre le mécanisme impliqué dans la spectroscopie d'émission et de chimiluminescence. Dans ce cas, l'analyte est stimulé par de l'énergie thermique ou électrique ou par une réaction chimique. En général, la **spectroscopie d'émission** comprend des méthodes dans lesquelles le stimulus est de l'énergie thermique ou électrique, alors que la **spectroscopie de chimiluminescence** se réfère à l'excitation de l'analyte par une réaction chimique. Dans les deux cas, les mesures de la puissance rayonnante émise lorsque l'analyte revient à son état fondamental peuvent donner des informations sur son identité et sa concentration. Les résultats de ces mesures sont souvent présentés sous la forme d'un **spectre** qui est un graphique de la puissance du rayonnement émis en fonction de la fréquence ou de la longueur d'onde.

La lumière émise par les lucioles constitue un exemple familier de **chimiluminescence**. Dans cette réaction, une enzyme, la luciférase, catalyse la réaction de phosphorylation oxydative de la luciférine avec l'adénosine triphosphate (ATP) pour former de l'oxyluciférine, du dioxyde de carbone, de l'adénosine monophosphate (AMP) et de la lumière. La chimiluminescence impliquant une réaction biologique ou enzymatique est souvent appelée **bioluminescence**. Les bâtons lumineux sont un autre exemple de chimiluminescence.

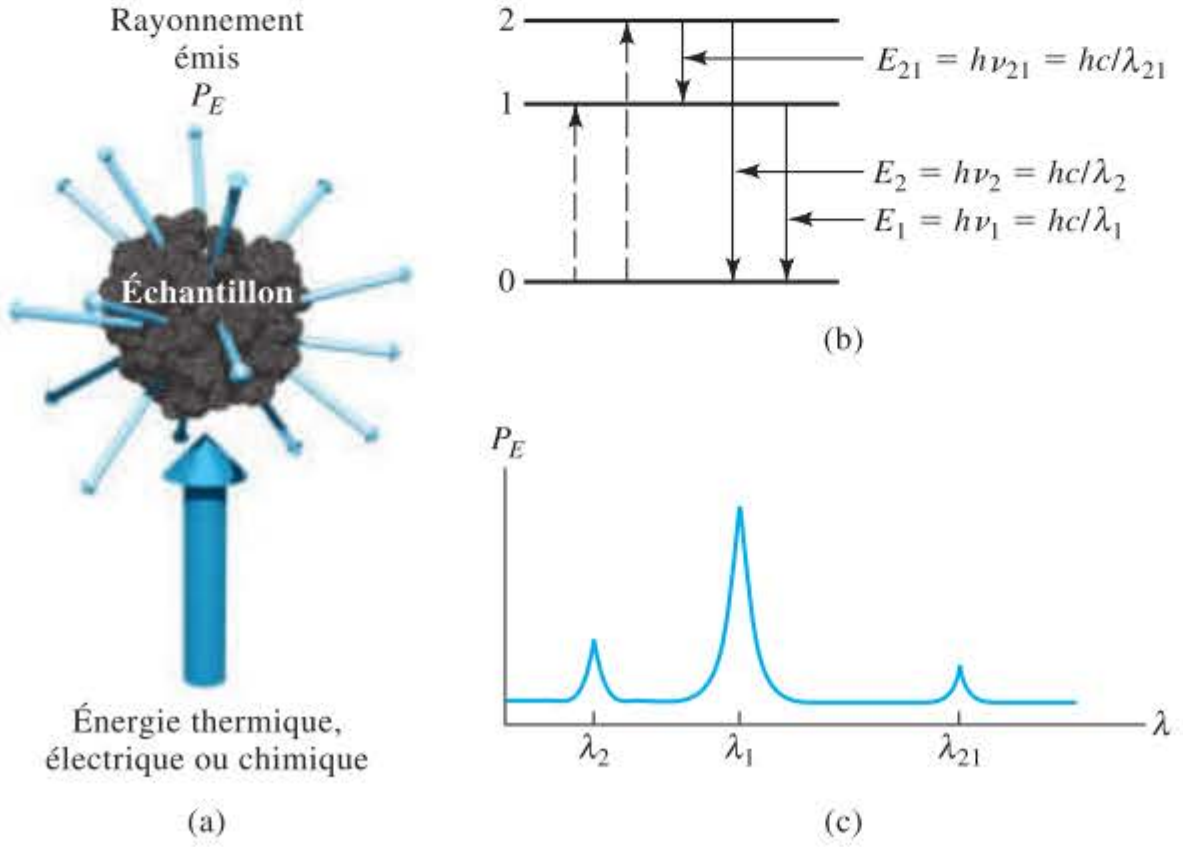


Figure 24-4 Mécanismes d'émission et de chimiluminescence. En (a), l'analyte est excité par l'application d'énergie thermique, électrique ou chimique. Ces mécanismes n'impliquent pas d'énergie rayonnante et sont donc qualifiés de mécanismes non rayonnants. Dans le diagramme des niveaux d'énergie (b), les flèches en pointillés dirigées vers le haut symbolisent ces mécanismes d'excitation non rayonnants, alors que les flèches en traits pleins dirigées vers le bas indiquent que l'analyte perd son énergie par émission d'un photon. En (c), on montre le spectre résultant qui est une mesure de la puissance rayonnante P_E émise en fonction de la longueur d'onde λ.

*N.d.tr. : en anglais : *nuclear magnetic resonance* (*NMR*) et *electron spin resonance* (*ESR*).

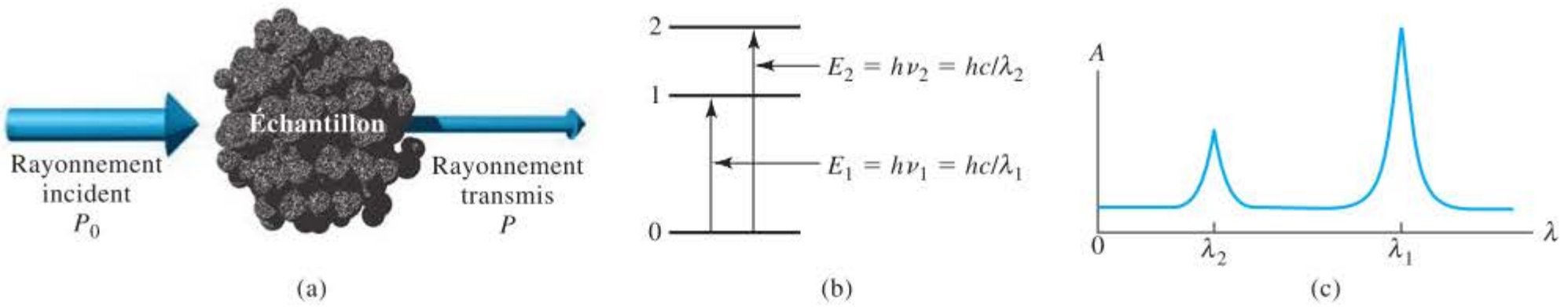


Figure 24-5 Méthodes d'absorption. En (a), l'analyte absorbe un rayonnement incident de puissance rayonnante P_0, la puissance rayonnante P du rayonnement transmis est inférieure à P_0. Pour qu'il y ait absorption, l'énergie du rayonnement incident doit correspondre à l'une des différences d'énergie représentées en (b). Le spectre d'absorption résultant est montré en (c).

Quand l'échantillon est excité par application d'une source de rayonnement électromagnétique externe, plusieurs mécanismes sont possibles. Ainsi, le rayonnement peut être diffusé ou réfléchi. Ce qui importe est qu'une partie du rayonnement incident puisse être absorbée et donc amener les analytes à un état excité, comme le montre la **figure 24-5**. En **spectroscopie d'absorption**, on mesure la quantité de lumière absorbée en fonction de la longueur d'onde. Les mesures d'absorption peuvent donner des informations qualitatives et quantitatives sur l'échantillon. En **spectroscopie de photoluminescence** (voir **figure 24-6**), on mesure les photons émis après l'absorption. Les formes les plus importantes de photoluminescence à des fins analytiques sont la **spectroscopie de fluorescence** et **de phosphorescence**.

On se focalise ici sur la spectroscopie d'absorption dans le domaine UV-visible du spectre parce qu'elle est tellement utilisée en chimie, en biologie, en médecine légale, en ingénierie, en agriculture, en chimie clinique et dans beaucoup d'autres domaines. Notez que les mécanismes montrés sur les figures 24-4 à 24-6 peuvent se rencontrer dans toutes les régions du spectre électromagnétique ; les divers niveaux d'énergie peuvent être des niveaux nucléaires, des niveaux électroniques, des niveaux vibrationnels ou des niveaux de spin.

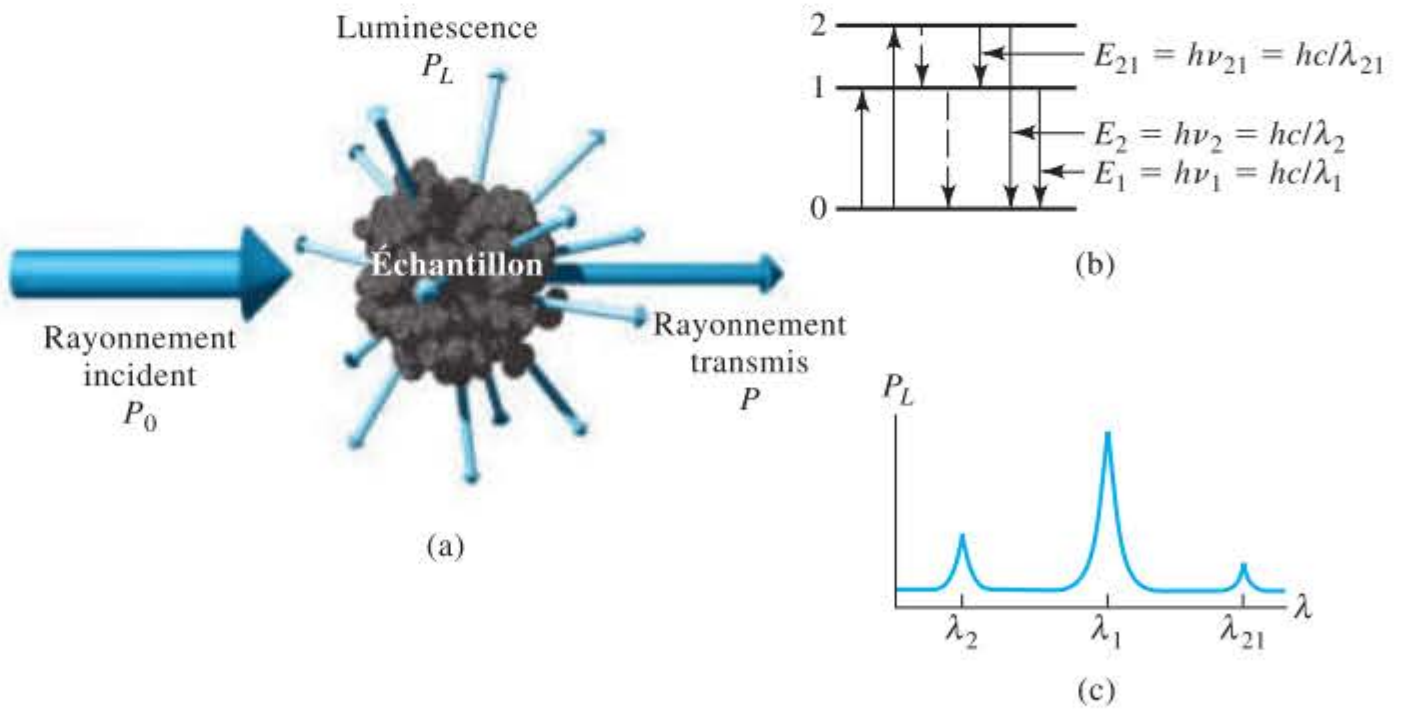


Figure 24-6 Méthodes de photoluminescence (fluorescence et phosphorescence). La fluorescence et la phosphorescence résultent de l'absorption d'un rayonnement électromagnétique suivie de la dissipation de l'énergie par émission de rayonnement, comme le montre (a). En (b), l'absorption peut provoquer l'excitation de l'analyte de l'état 1 à l'état 2. Après l'excitation, l'excès d'énergie peut être éliminé par émission d'un photon (luminescence, symbolisée par des traits pleins) ou par des mécanismes non rayonnants (pointillés). L'émission se produit à tous les angles et les longueurs d'onde émises (c) correspondent aux différences d'énergie entre les niveaux. La principale distinction entre fluorescence et phosphorescence est l'échelle de temps d'émission, la fluorescence étant plus rapide et la phosphorescence étant retardée.

ENCADRÉ 24-1

La spectroscopie et la découverte des éléments

L'ère moderne de la spectroscopie a commencé avec l'observation du spectre du soleil par Sir Isaac Newton en 1672. Dans l'expérience de Newton, les rayons du soleil entraient à travers une petite ouverture dans une chambre noire où ils traversaient un prisme qui les dispersait selon les couleurs du spectre. La première description des caractéristiques spectrales au-delà des simples observations des couleurs a été attribuée en 1802 à Wollaston qui a remarqué des raies noires sur une image photographique du spectre solaire. Ces raies, ainsi que plus de 500 autres, que l'on voit sur le spectre solaire de la **figure 24E-1**, ont été décrites plus tard en détail par Fraunhofer. En se basant sur ces observations, qui ont commencé en 1817, Fraunhofer a attribué des lettres aux raies principales, en commençant par A à l'extrémité rouge du spectre. Le spectre solaire est représenté sur la planche en couleur 17.

Toutefois, il restait à Gustav Kirchhoff et Robert Wilhelm Bunsen en 1859 et 1860 à expliquer l'origine des raies de Fraunhofer. Bunsen avait inventé son fameux brûleur (**figure 24E-2**) quelques années plus tôt, ce qui lui a permis d'effectuer des observations spectrales de phénomènes d'émission et d'absorption dans une flamme quasi transparente. Kirchhoff a conclu que les raies D sont dues au sodium présent dans l'atmosphère solaire et que les raies A et B sont dues au potassium. À ce jour, les raies d'émission du sodium ont toujours appelées les raies D du sodium. Ces raies sont responsables de la couleur jaune caractéristique des flammes contenant du sodium ou des lampes à vapeur de sodium. L'absence de lithium dans le spectre du soleil a conduit Kirchhoff à conclure qu'il y avait peu de lithium présent dans le soleil. Pendant ces études, Kirchhoff a aussi développé ses célèbres lois relatives à l'absorption et à l'émission de lumière par des corps et à des interfaces. Comme Bunsen, Kirchhoff a observé que des éléments différents pouvaient communiquer des couleurs différentes aux flammes et produire des spectres qui présentent des bandes ou des raies de couleurs différentes. On considère donc que Kirchhoff et Bunsen ont découvert l'utilisation de la spectroscopie en analyse chimique. Les spectres d'émission de plusieurs éléments sont représentés sur la planche en couleur 16. La méthode a trouvé rapidement de nombreuses applications, comme la découverte de nouveaux éléments. On a découvert le césium et le rubidium en 1860, puis le thallium en 1861 et l'indium en 1864. L'ère de l'analyse spectroscopique avait vraiment commencé.

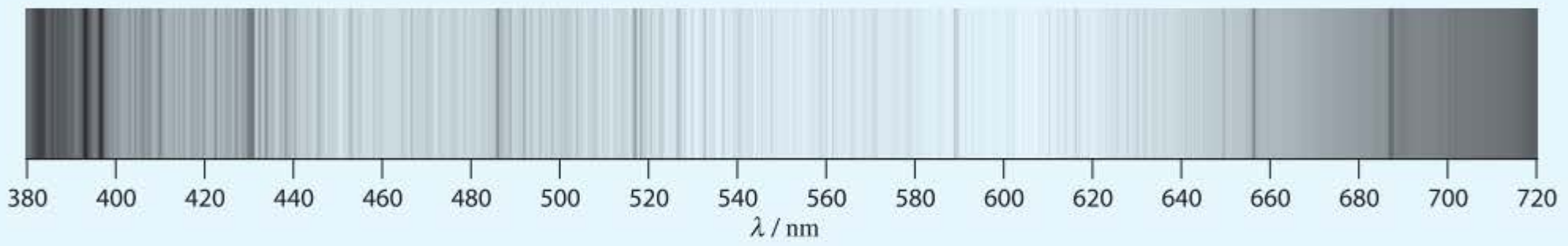


Figure 24E-1 Le spectre solaire. Les raies verticales sombres sont des raies de Fraunhofer. Voir la planche en couleur 17 pour une version en couleurs du spectre. Les images ont été créées par le Dr Donald Mickey, *University of Hawaii Institute for Astronomy*, d'après des données spectrales du *National Solar Observatory*. Les données NSOS/Kitt Peak FTS utilisées ici ont été produites par NSF/NOAO.

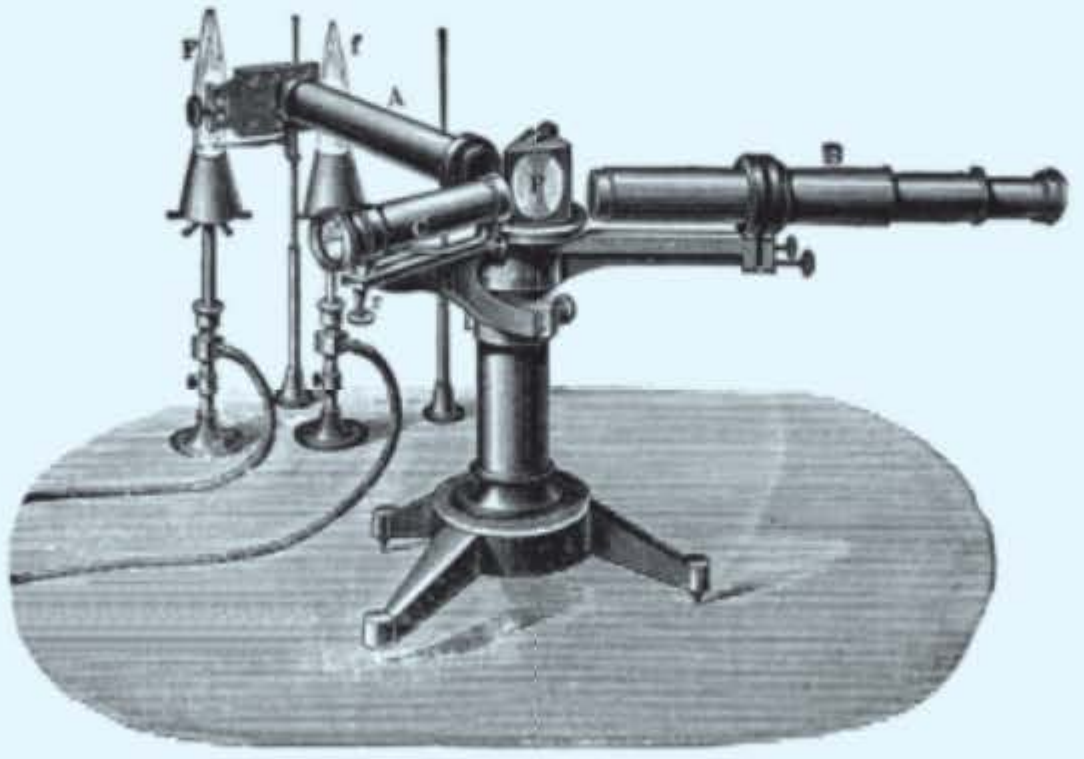


Figure 24E-2 Brûleur de Bunsen du type utilisé dans les premières études spectroscopiques avec un spectroscope à prisme du type utilisé par Kirchhoff. (D'après H. Kayser, *Handbuch der Spectroscopie*. Stuttgart, Allemagne : S. Hirzel Verlag GmbH & Co., 1900.)

24C ABSORPTION D'UN RAYONNEMENT

Chaque espèce moléculaire peut absorber ses propres fréquences de rayonnement électromagnétique, comme le décrit la figure 24-5. Ce processus transfère de l'énergie à la molécule et il en résulte une diminution de l'intensité du rayonnement électromagnétique. Cette **atténuation** du faisceau résulte de l'absorption du rayonnement selon la loi d'absorption décrite dans le paragraphe 24C-1.

En spectroscopie, l'**atténuation** signifie la diminution d'énergie par unité d'aire d'un faisceau de rayonnement. En termes de modèle particulaire, l'atténuation correspond à la diminution du nombre de photons par seconde dans le faisceau.

24C-1 Le processus d'absorption

La loi d'absorption, aussi connue comme **loi de Beer**,* dit comment l'atténuation dépend quantitativement de la concentration des molécules absorbantes et de la longueur du trajet d'absorption. Lorsque la lumière traverse un milieu qui contient un analyte absorbant, son intensité diminue suite à l'excitation de l'analyte. Pour une solution d'analyte de concentration donnée, plus longue est la distance parcourue par la lumière dans milieu (trajet d'absorption), plus il y a d'absorbants sur ce trajet, et plus grande est l'atténuation. De même, pour un trajet d'absorption donné, plus la concentration en absorbants est élevée, plus forte est l'atténuation.

Un **rayonnement monochromatique** signifie un rayonnement d'une seule couleur, c'est-à-dire d'une seule longueur d'onde ou fréquence. Il est pratiquement impossible d'émettre une lumière absolument monochromatique. On discute des problèmes pratiques associés à la production de rayonnement monochromatique dans le chapitre 25.

La **figure 24-7** représente l'atténuation d'un faisceau parallèle de **rayonnement monochromatique** lorsqu'il traverse une solution absorbante d'épaisseur b et de concentration c. Par suite des interactions entre photons et particules absorbantes (voir figure 24-5), la puissance du faisceau est réduite de P_0 à P. La **transmittance** T de la solution est la fraction de rayonnement incident qui est transmise par la solution, comme le montre l'équation 24-4. La transmittance est souvent exprimée en **pourcentage**.

$$T = P/P_0 \tag{24-4}$$

L'absorbance

L'**absorbance** A d'une solution est liée à la transmittance par une relation logarithmique, comme le montre l'équation 24-5. Notez que l'absorbance d'une solution augmente lorsque la transmittance diminue. La **figure 24-8** montre une feuille de calcul qui illustre la relation entre absorbance et transmittance. Les échelles des anciens appareils étaient linéaires en transmittance ou parfois en absorbance. Dans les appareils récents, un ordinateur calcule l'absorbance à partir des grandeurs mesurées.

$$A = -\log T = -\log \frac{P}{P_0} = \log \frac{P_0}{P} \tag{24-5}$$

La transmittance en pourcentage = $T\% = P/P_0 \times 100\%$.

On peut calculer l'absorbance à partir de la transmittance en pourcentage de la manière suivante :

$$T = \frac{T\,\%}{100\,\%}$$

$$A = -\log T$$
$$= -\log T\,\% + \log 100$$
$$= 2 - \log T\,\%$$

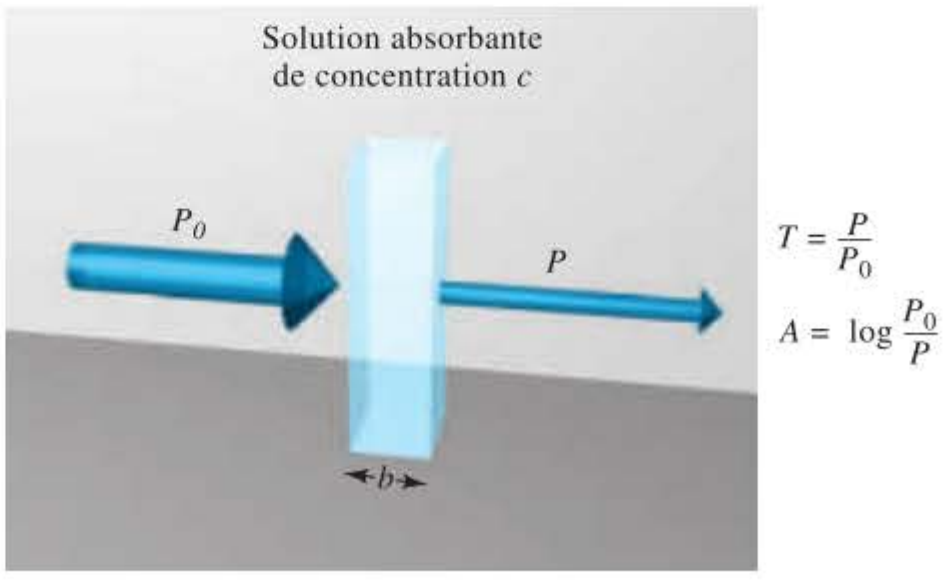


Figure 24-7 Atténuation d'un faisceau de rayonnement par une solution absorbante. La flèche épaisse sur le faisceau incident signifie que sa puissance P_0 est plus grande que P, celle du faisceau transmis par la solution. b est la longueur du trajet d'absorption et c est la concentration.

*N.d.tr. : En France, on l'appelle la loi de Beer-Lambert (Jean-Henri Lambert, 1728-1777). En Russie, elle porte le nom du physicien français Pierre Bouguer (1698-1758).

	A	B	C	D
1	**Calcul de l'absorbance à partir de la transmittance**			
2	***T***	***T*%**	***A* = – log *T***	***A* = 2 – log *T*%**
3	0,001	0,1	3,000	3,000
4	0,010	1,0	2,000	2,000
5	0,050	5,0	1,301	1,301
6	0,075	7,5	1,125	1,125
7	0,100	10,0	1,000	1,000
8	0,200	20,0	0,699	0,699
9	0,300	30,0	0,523	0,523
10	0,400	40,0	0,398	0,398
11	0,500	50,0	0,301	0,301
12	0,600	60,0	0,222	0,222
13	0,700	70,0	0,155	0,155
14	0,800	80,0	0,097	0,097
15	0,900	90,0	0,046	0,046
16	1,000	100,0	0,000	0,000
17				
18	**Documentation**			
19	Cellule B3=A3*100			
20	Cellule C3=LOG10(A3)			
21	Cellule D3=2- LOG10(B3)			

Figure 24-8 Feuille de calcul pour la conversion de la transmittance T, du pourcentage de transmittance $T\%$ et de l'absorbance A. Les données de transmittance à convertir sont entrées dans les cellules A3 à A16. Le pourcentage de transmittance est calculé dans la cellule B3 par la formule donnée dans la cellule A19 de la documentation. Cette formule est copiée dans les cellules B4 à B16. On calcule l'absorbance par $-\log T$ dans les cellules C3 à C16 et par $2 - \log T\%$ dans les cellules D3 à D16. Les formules pour la première cellule des colonnes C et D sont données dans les cellules A20 et A21.

Mesure de la transmittance et de l'absorbance

Habituellement, on ne peut pas mesurer directement la transmittance et l'absorbance, telles qu'elles sont définies par les équations 24-4 et 24-5, parce que la solution étudiée doit être contenue dans un récipient (cellule ou cuvette). Comme le montre la **figure 24-9**, il se produit par réflexion et par diffusion aux parois de la cellule des pertes qui peuvent être substantielles. Par exemple, lorsqu'un faisceau de lumière jaune traverse une cellule en verre, il s'en perd environ 8,5% par réflexion. La lumière peut aussi être diffusée dans toutes les directions par la surface de grosses molécules ou de particules (de poussière par exemple) du solvant, et une atténuation supplémentaire du faisceau peut en résulter.

Pour corriger ces effets, on compare la puissance du faisceau transmis à travers la cellule contenant la solution d'analyte à celle d'un faisceau qui traverse une cellule identique contenant le solvant ou un blanc. On obtient ainsi une absorbance expérimentale très proche de l'absorbance réelle de la solution ; en effet

$$A = \log \frac{P_0}{P} \approx \log \frac{P_{\text{solvant}}}{P_{\text{solution}}} \qquad (24\text{-}6)$$

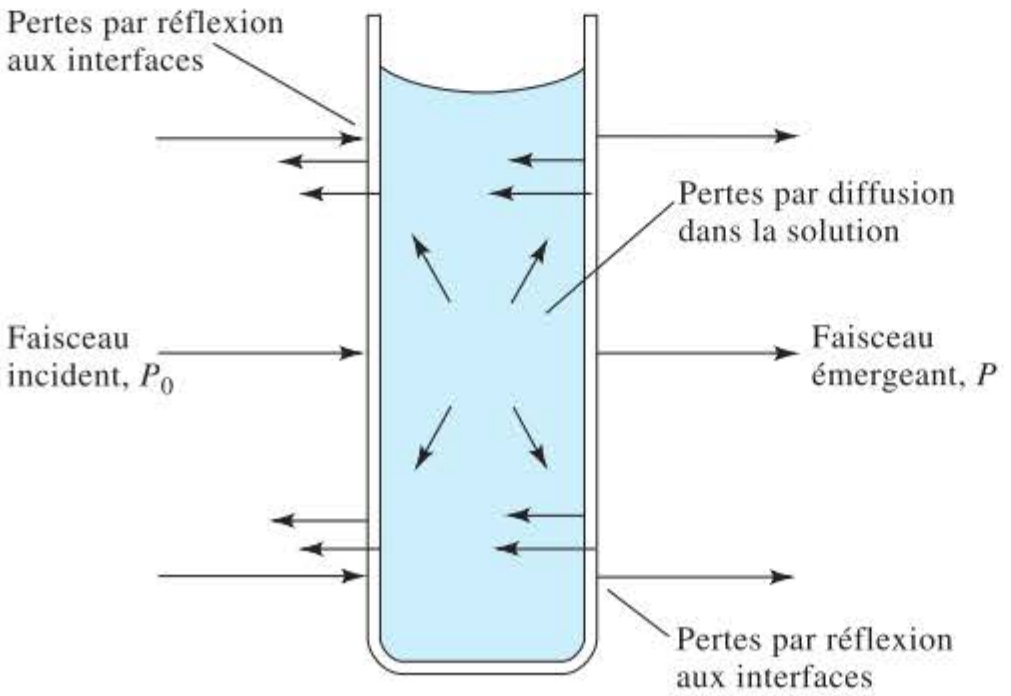


Figure 24-9 Pertes par réflexion et par diffusion avec une solution contenue dans une cellule en verre. Les pertes par réflexion peuvent se produire à chaque frontière séparant les divers matériaux. Dans cet exemple, la lumière traverse les frontières suivantes, appelées interfaces : air-verre, verre-solution, solution-verre et verre-air.

À cause de cette approximation, les termes P_0 et P se rapportent donc à la puissance d'un faisceau après son passage à travers une cellule qui contient respectivement le blanc (solvant) et l'analyte.

La loi de Beer

Selon la loi de Beer, l'absorbance est directement proportionnelle à la concentration c de l'espèce absorbante et à la longueur b du trajet dans le milieu absorbant, comme l'exprime l'équation 24-7.

$$A = \log (P_0/P) = abc \tag{24-7}$$

Le coefficient d'absorption molaire d'une espèce à son maximum d'absorption est caractéristique de cette espèce. Pour de nombreux composés organiques, les pics d'absorption molaire sont compris entre moins de 10 et plus de 10 000. Quelques complexes de métaux de transition ont des coefficients d'absorption molaire de 10 000 à 50 000. Pour l'analyse quantitative, il est souhaitable d'avoir de grands coefficients d'absorption molaire parce qu'ils conduisent à une grande sensibilité analytique.

où a est un facteur constant appelé **coefficient d'absorption**. Puisque l'absorbance est une grandeur sans unité, le coefficient d'absorption doit avoir des unités qui se simplifient avec les unités de b et c. Par exemple, si c est en g L^{-1} et b en cm, le coefficient d'absorption est en L g^{-1} cm^{-1}.

Lorsqu'on exprime la concentration dans l'équation 24-7 en mol L^{-1} et b en cm, le facteur constant est appelé le **coefficient d'absorption molaire** et on le représente par le symbole ε. Dès lors,

$$A = \varepsilon bc \tag{24-8}$$

et les unités de ε sont des L cm^{-1} mol^{-1}.

ENCADRÉ 24-2

Établissement de la loi de Beer

Pour établir la loi de Beer, on considère le volume de matière absorbante (solide, liquide ou gazeuse) représenté sur la **figure 24E-3**. Un faisceau parallèle de rayonnement monochromatique de puissance P_0 y pénètre perpendiculairement à la surface ; après qu'il ait traversé une épaisseur b de matière qui contient n particules absorbantes (atomes, ions ou molécules), sa puissance est réduite à P en raison de l'absorption. Considérons à présent un volume d'échantillon de section S et d'épaisseur infinitésimale dx, qui contient dn particules absorbantes. On peut imaginer qu'à chaque particule est associée une surface active où il y a capture de photons. En d'autres termes, tout photon qui touche par hasard

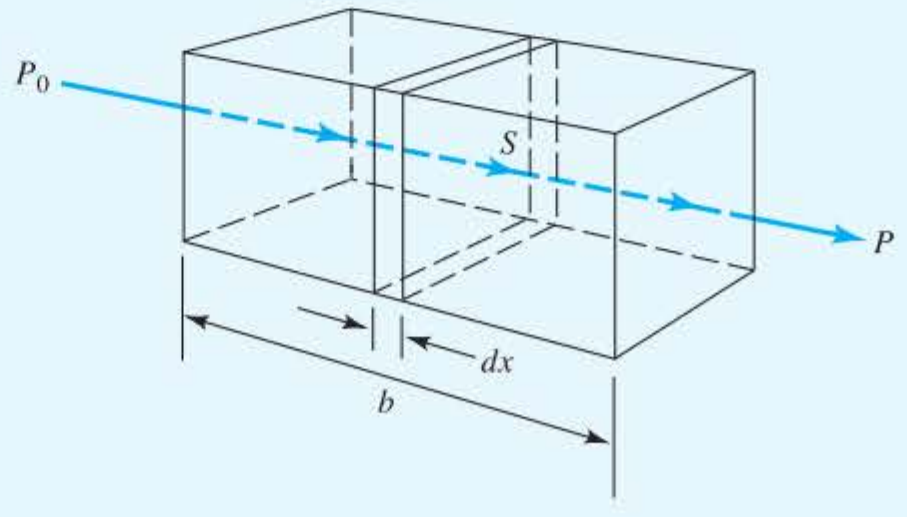


Figure 24E-3 Atténuation d'un faisceau de rayonnement électromagnétique d'une puissance initiale P_0 par une solution contenant c mol/L de soluté absorbant et une longueur du trajet d'absorption de b cm. Le faisceau transmis a une puissance P ($P < P_0$).

une de ces surfaces est immédiatement absorbé. L'aire totale de la projection orthogonale de ces surfaces de capture sur la section de l'échantillon est désignée par dS. Le rapport de l'aire de capture à l'aire de la section dS/S est, en terme de moyenne statistique, égal à la probabilité de capture d'un photon par la section. La puissance P_x du faisceau rencontrant la section à la distance x de la face d'entrée de l'échantillon est proportionnelle au nombre de photons par centimètre carré et par seconde, et dP_x est la quantité absorbée par seconde par le volume Sdx d'échantillon. La fraction absorbée vaut donc $-dP_x/P_x$, et ce rapport est aussi égal à la probabilité moyenne de capture. Le signe – indique que P diminue. Dès lors,

$$-\frac{dP_x}{P_x} = \frac{dS}{S} \tag{24-9}$$

Rappelons que dS est la somme des aires de capture des particules absorbantes de la section et qu'elle doit donc être proportionnelle au nombre de particules, soit

$$dS = a \cdot dn \tag{24-10}$$

où dn est le nombre de particules et a est un facteur constant qu'on appelle la *section efficace de capture*. En combinant les équations 24-9 et 24-10 et en intégrant entre les faces d'entrée et de sortie du faisceau dans l'échantillon, on obtient

$$-\int_{P_0}^{P} \frac{dP_x}{P_x} = \int_0^n \frac{a \cdot dn}{S}$$

ce qui donne, après intégration,

$$-\ln \frac{P}{P_0} = \frac{an}{S}$$

En passant aux logarithmes décimaux et en inversant la fraction pour changer le signe du logarithme, on obtient

$$\log \frac{P_0}{P} = \frac{an}{2{,}303\ S} \tag{24-11}$$

où n est le nombre total de particules dans le parallélépipède représenté sur la figure 24E-3. L'aire S de la section peut être exprimée en fonction du volume V du parallélépipède en cm^3 et de sa longueur b en cm. Dès lors,

$$S = \frac{V}{b}\ \text{cm}^2$$

En combinant cette relation avec l'équation 24-11, on obtient

$$\log \frac{P_0}{P} = \frac{anb}{2{,}303\ V} \tag{24-12}$$

Notez que n/V a les dimensions d'une concentration (c'est un nombre de particules par centimètre cube) que l'on transforme facilement en moles par litre. Donc, le nombre de moles est donné par

$$\text{nombre de moles} = \frac{n\ \text{particules}}{6{,}022 \cdot 10^{23}\ \text{particules/mol}}$$

La concentration c en mol/L est donnée par

$$c = \frac{n}{6{,}022 \cdot 10^{23}} \text{ mol} \times \frac{1000 \text{ cm}^3/\text{L}}{V \text{ cm}^3}$$
$$= \frac{1000\, n}{6{,}022 \cdot 10^{23}\, V} \text{ mol/L}$$

En combinant cette relation avec l'équation 24-12, on obtient

$$\log \frac{P_0}{P} = \frac{6{,}022 \cdot 10^{23}\, abc}{2{,}303 \times 1000}$$

Enfin, en rassemblant les constantes de cette équation en un seul facteur ε, on obtient

$$A = \log \frac{P_0}{P} = \varepsilon bc \qquad (24\text{-}13)$$

qui est l'expression de la loi de Beer.

Terminologie de la spectrométrie d'absorption

En plus des termes qui ont été introduits pour décrire l'absorption d'énergie rayonnante, on peut rencontrer d'autres termes dans la littérature ou avec d'anciens appareils. Les termes, symboles et définitions donnés dans le **tableau 24-3** sont recommandés par la *Society for Applied Spectroscopy* et l'*American Chemical Society*. La troisième colonne contient des noms et des symboles anciens. Puisqu'il est hautement souhaitable d'éviter les ambiguïtés, nous insistons pour que vous appreniez et utilisiez les termes et les symboles recommandés et que vous évitiez les termes anciens.

TABLEAU 24-3

Termes et symboles importants utilisés dans les mesures d'absorption

Terme et symbole*	Définition	Autre nom et symbole
Puissance incidente P_0	Puissance du rayonnement incident sur l'échantillon	Intensité incidente I_0
Puissance transmise P	Puissance du rayonnement transmis par l'échantillon	Intensité transmise I
Absorbance A	$\log (P_0/P)$	Densité optique D, $D\,O$; extinction E
Transmittance T	P/P_0	Transmission T
Longueur du trajet d'absorption b	Distance d'atténuation	Chemin optique l, d
Coefficient d'absorption† a	A/bc	Coefficient d'extinction k
Coefficient d'absorption molaire‡ ε	A/bc	Coefficient d'extinction molaire

*N.d.tr. : terminologie recommandée par *l'American Chemical Society* et la *Society for Applied Spectroscopy* (*Appl. Spectrosc.*, **2012**, *66*, 132). Pour la traduction française, nous suivons généralement les recommandations de l'UICPA (*Compendium de la nomenclature en chimie analytique*, Société Chimique de France, 250, rue Saint-Jacques, Paris).

† c peut être exprimé en g/L ou en d'autres unités de concentration spécifiées ; b peut être exprimé en cm ou en d'autres unités de longueur.

‡ c est exprimé en mol/L ; b est exprimé en cm.

Emploi de la loi de Beer

La loi de Beer, énoncée dans les équations 24-6 et 24-8, peut être utilisée de diverses manières. On peut calculer les coefficients d'absorption molaire d'espèces dont on connaît la concentration, comme le montre l'exemple 24-3. On peut aussi utiliser la mesure de l'absorbance pour obtenir la concentration si l'on connaît le coefficient d'absorption et la longueur du trajet d'absorption. Toutefois, les coefficients d'absorption dépendent de variables telles que le solvant, la composition de la solution et la température, et il est donc imprudent de se baser sur des valeurs de la littérature pour une étude quantitative. C'est pourquoi on utilise une solution étalon de l'analyte dans le même solvant et à la même température pour déterminer le coefficient d'absorption au moment de l'analyse. Très souvent, on utilise une série de solutions étalons de l'analyte pour établir une courbe d'étalonnage de A en fonction de c ou pour obtenir une équation de régression linéaire (pour la méthode des étalons externes et la régression linéaire, voir paragraphe 8D-2). Il peut aussi être nécessaire de reproduire fidèlement la composition globale de la solution d'analyte pour tenir compte des effets de matrice. On peut aussi utiliser la méthode des additions connues (voir paragraphes 8D-3 et 26A-3).

EXEMPLE 24-3

Une solution de permanganate de potassium $7{,}25 \cdot 10^{-5}$ M a une transmittance de 44,1% lorsqu'on la mesure dans une cellule de 2,10 cm à une longueur d'onde de 525 nm. Calculez (a) l'absorbance de cette solution et (b) le coefficient d'absorption molaire de $KMnO_4$.

Solution

(a) $A = -\log T = -\log 0{,}441 = -(-0{,}356) = 0{,}356$

(b) D'après l'équation 24-8,

$$\varepsilon = A/bc = 0,\ 356/(2{,}10\ \text{cm} \times 7{,}25 \cdot 10^{-5}\ \text{mol L}^{-1})$$
$$= 2{,}34 \cdot 10^{3}\ \text{L mol}^{-1}\ \text{cm}^{-1}$$

Résumé de la feuille de calcul Dans le premier exercice du chapitre 12 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*, 2e éd., on développe une feuille de calcul pour calculer le coefficient d'absorption molaire de l'ion permanganate. On construit un graphique de l'absorbance en fonction de la concentration en permanganate et on effectue une analyse des moindres carrés du graphique linéaire. Les données sont analysées statistiquement pour déterminer l'incertitude sur le coefficient d'absorption molaire. De plus, on présente d'autres feuilles de calcul pour l'étalonnage d'expériences spectrophotométriques quantitatives et pour le calcul des concentrations de solutions inconnues.

Application de la loi de Beer aux mélanges

La loi de Beer s'applique également aux solutions qui contiennent plus d'une substance absorbante. À condition qu'il n'y ait aucune interaction entre les diverses espèces,

l'absorbance totale d'un système à plusieurs composantes vaut la somme des absorbances individuelles. Ainsi

Les absorbances sont additives s'il n'y a pas d'interaction entre les substances absorbantes.

$$A_{\text{totale}} = A_1 + A_2 + \cdots + A_n = \varepsilon_1 b c_1 + \varepsilon_2 b c_2 + \cdots + \varepsilon_n b c_n \qquad (24\text{-}14)$$

où les indices se rapportent aux composants absorbants 1, 2, . . . , n.

24C-2 Les spectres d'absorption

Un **spectre d'absorption** est un graphique de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde, comme l'illustre la **figure 24-10**. On peut aussi porter l'absorbance en fonction de la fréquence ou du nombre d'onde. La plupart des spectrophotomètres à balayage actuels fournissent directement un spectre d'absorption. Les anciens appareils affichaient la transmittance et produisaient des graphiques de T ou de T% en fonction de la longueur d'onde. Parfois, on utilise des graphiques avec log A en ordonnée. Cette échelle logarithmique entraîne une perte de détails du spectre, mais permet de comparer des solutions de concentrations très différentes. Un graphique du coefficient d'absorption molaire ε en fonction de la longueur d'onde, indépendant de la concentration, est caractéristique d'une molécule donnée et s'utilise parfois pour identifier ou confirmer l'identité d'une espèce particulaire. La couleur d'une solution est liée à son spectre d'absorption (voir encadré 24-3).

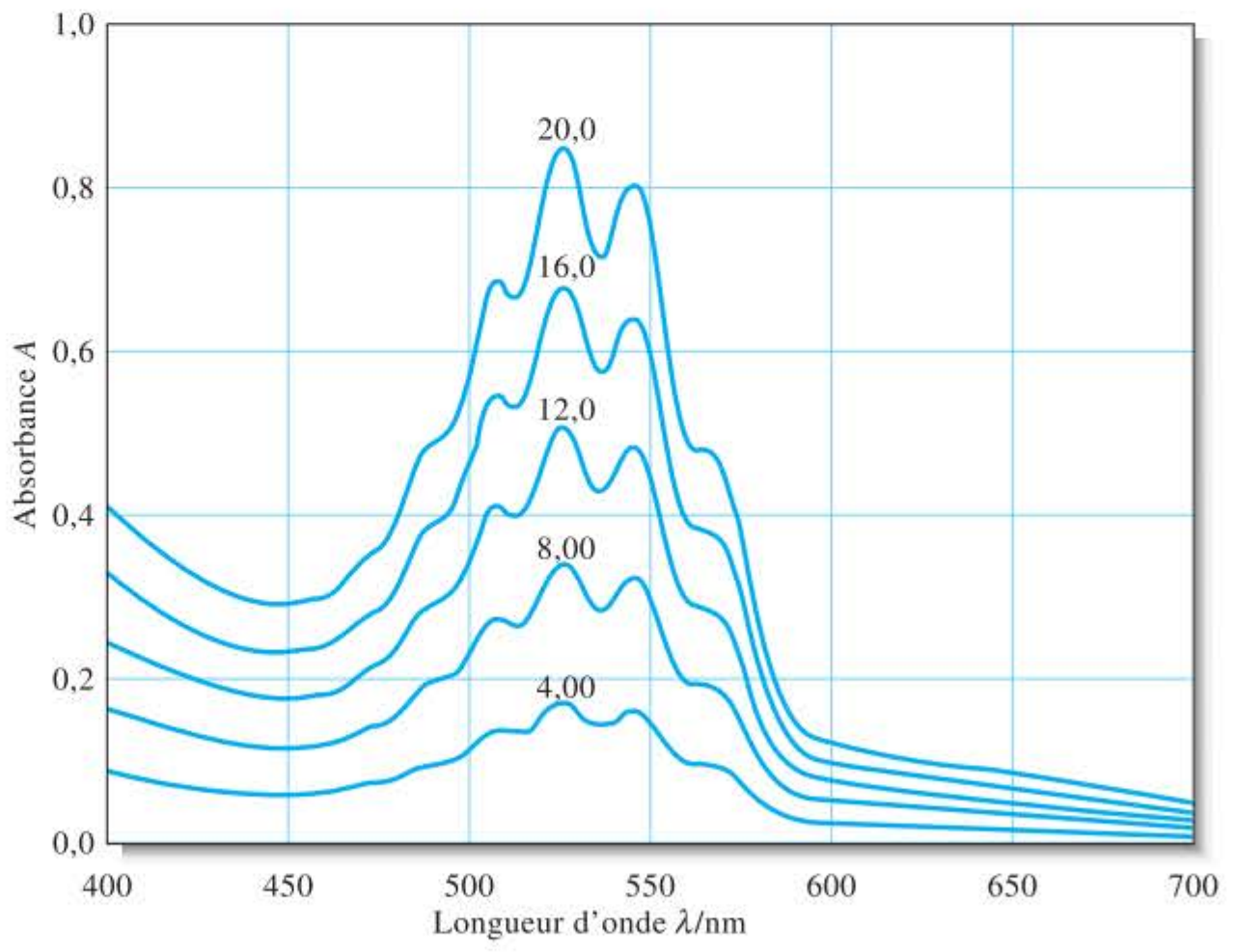


Figure 24-10 Spectres d'absorption du permanganate de potassium à cinq concentrations différentes. Les valeurs sur les courbes indiquent la concentration en permanganate en ppm. L'espèce absorbante est l'ion permanganate MnO_4^-. La longueur du trajet d'absorption b est de 1,00 cm. Si l'on porte l'absorbance à 525 nm, la longueur d'onde du pic, en fonction de la concentration du permanganate, on obtient un graphique linéaire, ce qui confirme que le permanganate obéit à la loi de Beer.

ENCADRÉ 24-3

Pourquoi une solution rouge est-elle rouge ?

Une solution de $Fe(SCN)^{2+}$ aqueux est rouge, non parce que le complexe ajoute un rayonnement rouge au solvant, mais parce que ce complexe absorbe la composante verte de la lumière blanche incidente et ne transmet que la composante rouge (voir **figure 24E-4**). Ainsi, lors du dosage colorimétrique du fer basé sur son complexe thiocyanate, c'est le rayonnement vert qui subit la plus grande variation d'absorbance en fonction de la concentration ; la variation d'absorbance du rayonnement rouge est négligeable. En général, le rayonnement utilisé pour une analyse colorimétrique doit être la couleur complémentaire de la solution d'analyte. Le tableau suivant donne cette relation pour différentes parties du spectre visible.

Le spectre visible

Domaine de longueur d'onde absorbée/nm	Couleur de la lumière absorbée	Couleur complémentaire transmise
400–435	violet	jaune–vert
435–480	bleu	jaune
480–490	bleu–vert	orange
490–500	vert–bleu	rouge
500–560	vert	pourpre
560–580	jaune–vert	violet
580–595	jaune	bleu
595–650	orange	bleu–vert
650–750	rouge	vert–bleu

Figure 24E-4 Couleur d'une solution. La lumière blanche d'une lampe ou du soleil atteint la solution de $Fe(SCN)^{2+}$. Le spectre d'absorption relativement large présente une absorbance maximale dans le domaine de 460 à 500 nm (voir figure 26-4a). La couleur transmise est le rouge, la couleur complémentaire.

L'absorption atomique

Lorsqu'un faisceau de rayonnement polychromatique ultraviolet ou visible traverse un milieu qui contient des atomes gazeux, seules quelques fréquences sont atténuées par absorption. Lorsqu'il est enregistré par un spectromètre à très haute résolution, le spectre est constitué de plusieurs *raies d'absorption* très étroites.

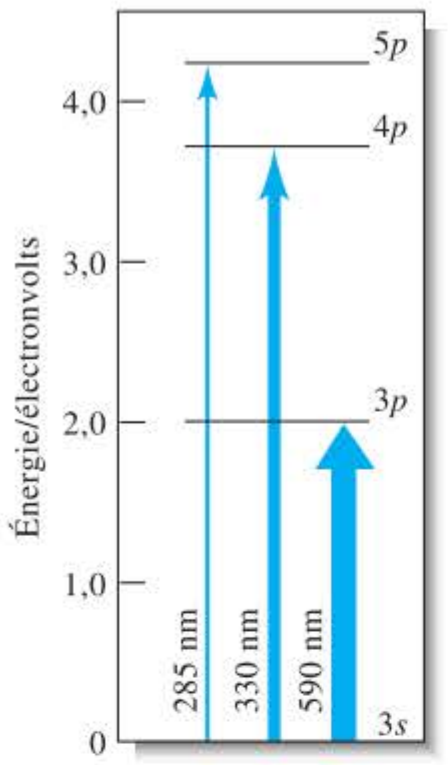


Figure 24-11 Diagramme partiel des niveaux énergétiques du sodium, montrant les transitions qui résultent de l'absorption à 590, à 330 et à 285 nm.

L'**électronvolt** (eV) est une unité d'énergie. Lorsque 1 électron, qui porte une charge $q = 1{,}60 \cdot 10^{-19}$ coulomb, subit une différence de potentiel de 1 volt = 1 joule/coulomb, l'énergie dépensée (ou libérée) est égale à $E = qV = 1{,}60 \cdot 10^{-19}$ coulomb $\times$ 1 joule/coulomb = $1{,}60 \cdot 10^{-19}$ joule = 1 eV.

$$1 \text{ eV} = 1{,}60 \cdot 10^{-19} \text{ J} = 3{,}83 \cdot 10^{-20} \text{ calories} = 1{,}58 \cdot 10^{-21} \text{ L atm}$$

Une **transition électronique** implique le transfert d'un électron d'une orbitale électronique à une autre. Les atomes (orbitales atomiques) comme les molécules (orbitales moléculaires) peuvent présenter ce type de transition.

La **figure 24-11** est un diagramme partiel des niveaux énergétiques du sodium qui montre les principales transitions d'absorption atomique. Ces transitions, représentées par des flèches entre les niveaux, impliquent l'excitation du seul électron périphérique du sodium, de son orbitale 3*s* (état fondamental) vers les orbitales 3*p*, 4*p* et 5*p*. Ces excitations résultent de l'absorption de photons dont les énergies sont exactement égales aux différences d'énergie entre les états excités et l'état fondamental 3*s*. La transition d'un électron entre deux orbitales est appelée une **transition électronique**. En général, on n'enregistre pas de spectres d'absorption atomique à cause de difficultés instrumentales, mais on mesure l'absorption atomique à une seule longueur d'onde en utilisant une source quasi monochromatique (voir paragraphe 28D).

EXEMPLE 24-4

La différence d'énergie entre les orbitales 3*p* et 3*s* de la figure 24-11 vaut 2,107 eV. Calculez la longueur d'onde du rayonnement qui peut être absorbé lors de l'excitation de l'électron 3*s* à l'état 3*p* (1 eV = $1{,}60 \cdot 10^{-19}$ J).

Solution

L'application de l'équation 24-3 donne

$$\lambda = \frac{hc}{E} = \frac{6{,}63 \cdot 10^{-34} \text{ J s} \times 3{,}00 \cdot 10^{10} \text{ cm/s} \times 10^{7} \text{ nm/cm}}{2{,}107 \text{ eV} \times 1{,}60 \cdot 10^{-19} \text{ J/eV}} = 590 \text{ nm}$$

L'absorption moléculaire

Les molécules subissent trois types de transitions quantifiées lorsqu'elles sont excitées par un rayonnement ultraviolet, visible ou infrarouge. Pour les rayonnements ultraviolet et visible, l'excitation implique la transition d'un électron d'une orbitale moléculaire ou atomique de basse énergie vers une orbitale d'énergie plus élevée. On a déjà noté que l'énergie $h\nu$ du photon doit être exactement égale à la différence d'énergie entre les deux orbitales.

En plus des transitions électroniques, les molécules présentent deux autres types de transitions induites par un rayonnement : les **transitions vibrationnelles** et les **transitions rotationnelles**. Les transitions vibrationnelles se produisent parce qu'une molécule possède une multitude de niveaux d'énergie quantifiée (ou états vibrationnels) associés aux liaisons intramoléculaires.

Les transitions vibrationnelles et rotationnelles se produisent dans les espèces polyatomiques parce que seules ces espèces possèdent des états vibrationnels et rotationnels à différentes énergies.

La **figure 24-12** est un diagramme partiel des niveaux énergétiques qui illustre les transitions liées à l'absorption d'un rayonnement infrarouge, visible ou ultraviolet par une espèce polyatomique. Les niveaux d'énergie E_1 et E_2 de deux des nombreux états électroniques excités d'une molécule, sont représentés par rapport à l'énergie de son état fondamental, E_0. De plus, les énergies de quelques-uns des nombreux autres états vibrationnels associés à chaque niveau électronique sont indiquées par des traits plus fins.

L'**état fondamental** d'une espèce atomique ou moléculaire est l'état d'énergie minimal de cette espèce. À la température ambiante, la plupart des espèces sont dans leur état fondamental.

On peut se faire une idée de la nature des états vibrationnels en assimilant une liaison intramoléculaire à un ressort qui vibre entre deux atomes attachés à ses extrémités. La **figure 24-13a** montre deux modes de vibration d'élongation. Lors de chaque vibration, les atomes s'approchent puis s'éloignent l'un de l'autre. L'énergie potentielle d'un tel système dépend à tout instant du degré d'étirement ou de compression du ressort. Pour un ressort ordinaire, la variation d'énergie du système est continue et atteint un maximum lorsque le ressort est complètement étiré ou totalement comprimé. Par contre,

pour un ressort à l'échelle atomique (une liaison chimique), l'énergie ne peut prendre qu'un certain nombre de valeurs discrètes appelées niveaux d'énergie vibrationnelle.

La **figure 24-13b** montre quatre autres modes de vibration moléculaire. Les énergies de ces états vibrationnels diffèrent habituellement l'une de l'autre, ainsi que des énergies associées aux vibrations d'élongation. Quelques niveaux d'énergie vibrationnelle correspondant à une des vibrations associées à chacun des états électroniques d'une molécule sont représentés par les lignes 1, 2, 3 et 4 de la figure 24-12. (Les niveaux vibrationnels les plus bas sont désignés par 0). Notez que les différences d'énergie entre les états vibrationnels sont significativement plus petites qu'entre les états électroniques (en général de l'ordre d'une puissance de dix). Bien qu'ils ne soient pas représentés, il existe une multitude d'états rotationnels quantifiés qui sont associés au mouvement de rotation d'une molécule autour de son centre de gravité. Ces états rotationnels se superposent à chacun des états vibrationnels représentés dans le diagramme d'énergie. Les différences d'énergie entre ces états sont environ dix fois plus petites qu'entre les états vibrationnels et ne sont donc pas représentés sur le diagramme. L'énergie totale E associée à une molécule est donc donnée par

$$E = E_{\text{électronique}} + E_{\text{vibrationnelle}} + E_{\text{rotationnelle}} \qquad (24\text{-}15)$$

où $E_{\text{électronique}}$ est l'énergie associée aux diverses orbitales des électrons périphériques de la molécule, $E_{\text{vibrationnelle}}$ est l'énergie liée aux vibrations de tous les atomes de la molécule et $E_{\text{rotationnelle}}$ est l'énergie de rotation de la molécule autour de son centre de gravité.

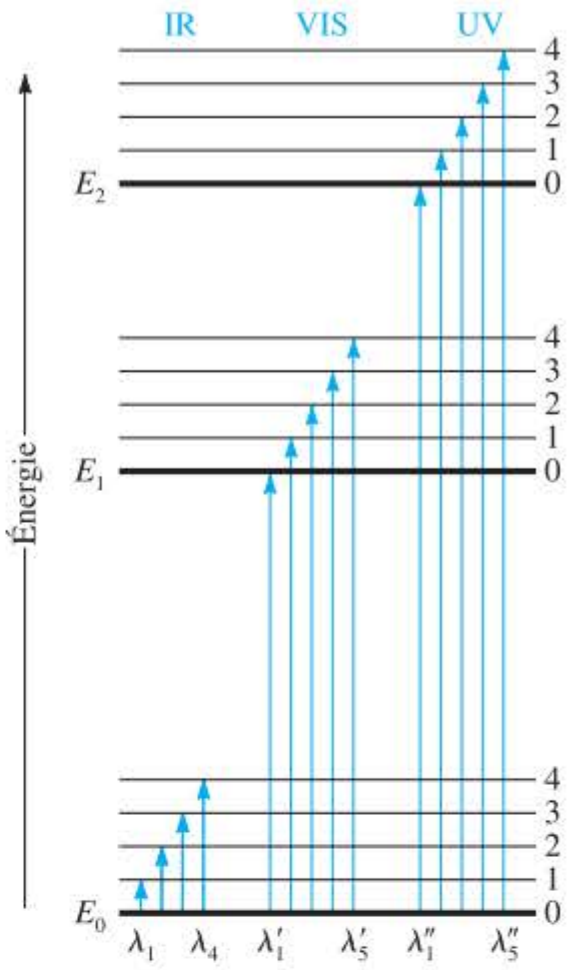


Figure 24-12 Diagramme des niveaux énergétiques montrant quelques variations d'énergie qui se produisent au cours de l'absorption de rayonnement infrarouge (IR), visible (VIS) et ultraviolet (UV) par une espèce moléculaire. Notez que, pour certaines molécules, une transition de E_0 à E_1 peut nécessiter un rayonnement UV au lieu d'un rayonnement visible. Pour d'autres molécules, la transition de E_0 à E_2 peut être causée par un rayonnement visible au lieu d'un rayonnement UV. On ne montre que quelques niveaux vibrationnels (0-4). Les niveaux rotationnels associés à chaque niveau vibrationnel ne sont pas représentés parce qu'ils sont trop rapprochés.

Absorption dans l'infrarouge. Le rayonnement infrarouge n'est généralement pas assez énergétique pour provoquer des transitions électroniques, mais il peut induire des

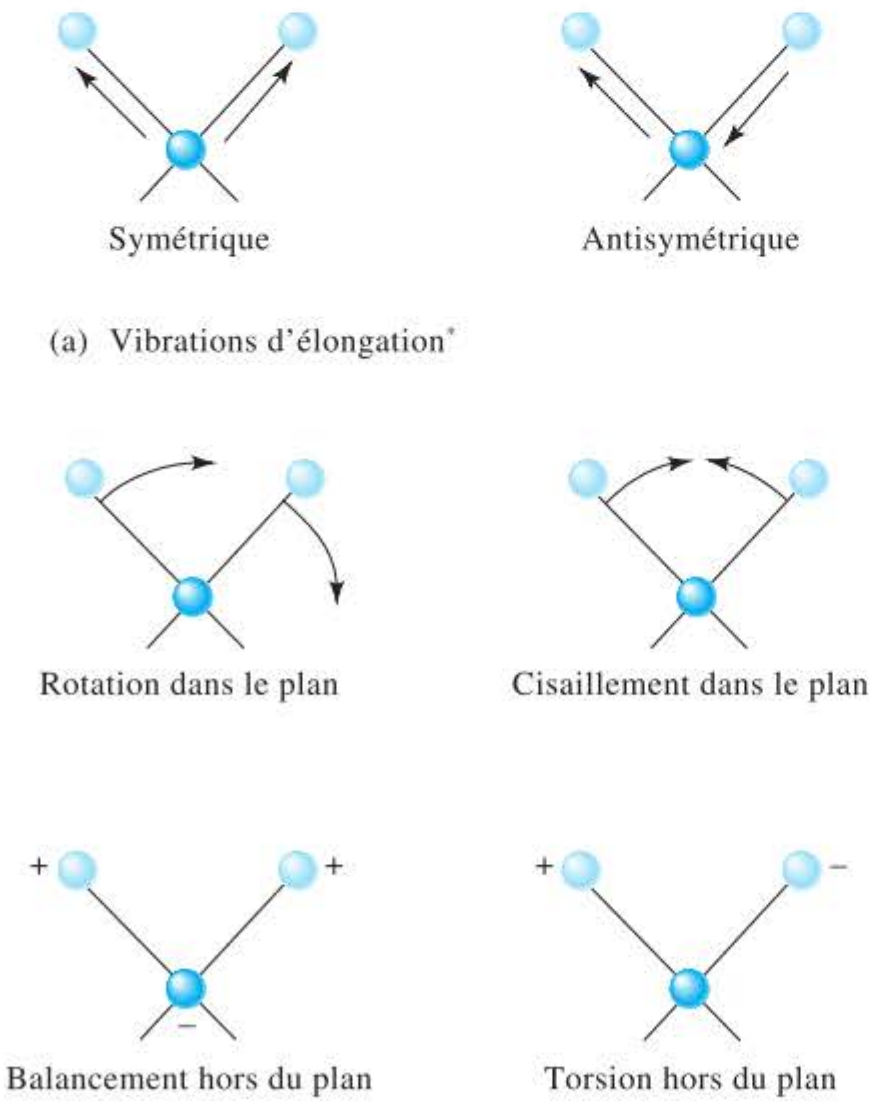


Figure 24-13 Modes de vibration moléculaire. Le signe + indique un mouvement du plan de la page vers le lecteur ; le signe – indique qu'on s'en éloigne.

❮ Le rayonnement infrarouge n'est pas assez énergétique pour provoquer des transitions électroniques.

*N.d.tr. : en anglais : *symmetric and asymmetric stretching vibrations*.
*N.d.tr. : en anglais : *in-plane rocking, in-plane scissoring, out-of-plane wagging and out-of-plane twisting bending vibrations.*

transitions entre les états vibrationnels et rotationnels associés à l'état électronique fondamental de la molécule. Quatre de ces transitions sont représentées dans la partie inférieure gauche de la figure 24-12 (λ_1 à λ_4). Pour qu'il y ait absorption, la source doit émettre un rayonnement dont les fréquences correspondent exactement aux énergies des transitions figurées par les quatre flèches.

Absorption dans l'ultraviolet et le visible. Les flèches centrales de la figure 24-12 suggèrent que les molécules considérées peuvent absorber à 5 longueurs d'onde du rayonnement visible, amenant ainsi les électrons aux 5 niveaux vibrationnels du niveau électronique excité E_1. Pour observer l'absorption indiquée par les 5 flèches de droite, il faut des photons ultraviolets plus énergétiques.

Comme le suggère la figure 24-12, l'absorption moléculaire dans l'ultraviolet et le visible se traduit par des **bandes d'absorption** constituées de raies accolées. Une molécule réelle a beaucoup plus de niveaux énergétiques que ce qu'on montre ici. Dès lors, une bande d'absorption est constituée d'une multitude de raies. Dans une solution, les espèces absorbantes sont entourées de solvant et les bandes d'absorption moléculaire sont souvent moins nettes parce que les collisions ont tendance à disperser les énergies des états quantiques, ce qui donne des pics d'absorption élargis.

La **figure 21-14** montre les spectres visibles de la tétrazine-1,2,4,5 obtenus dans trois conditions différentes : phase gazeuse, solvant non polaire et solvant polaire (solution aqueuse). En phase gazeuse (voir figure 24-14a), la distance entre les molécules individuelles de tétrazine est suffisante pour permettre les libres vibration et rotation, et on voit sur le spectre une multiplicité de raies d'absorption individuelles résultant des nombreux états roto-vibrationnels. Toutefois, à l'état liquide ou dans un solvant non polaire (voir figure 24-14b), la liberté de rotation disparaît pratiquement et on n'observe pas de structure fine sur le spectre. De plus, dans un solvant polaire comme l'eau (voir figure 24-14c), les collisions fréquentes et les interactions entre les molécules d'eau et de tétrazine modifient de manière irrégulière les énergies des différents

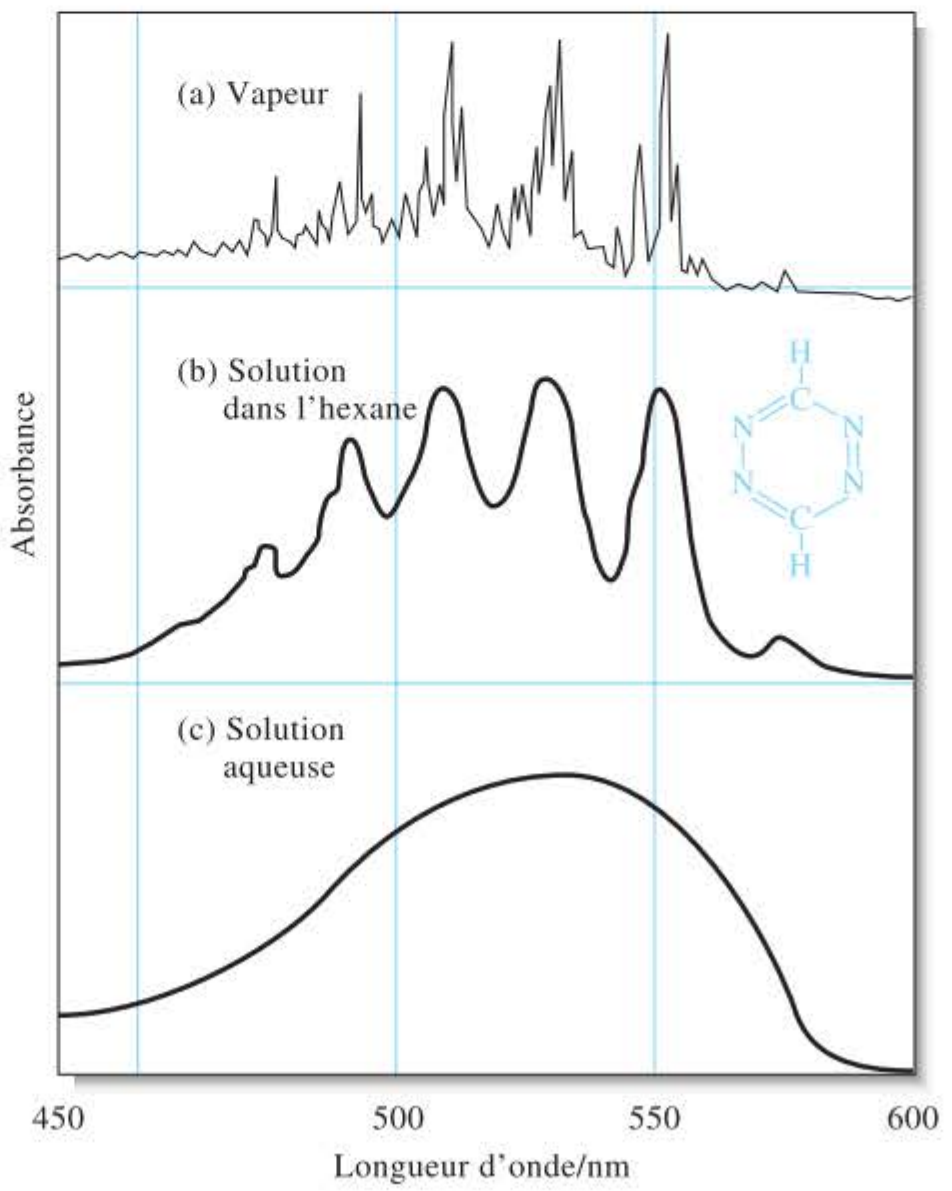


Figure 24-14 Exemples de spectres d'absorption dans le visible. Le composé est la tétrazine-1,2,4,5. En (a), on voit le spectre du composé en phase gazeuse, avec de nombreuses raies dues aux transitions électroniques, vibrationnelles et rotationnelles. Dans un solvant non polaire (b), on peut observer les transitions électroniques, mais on a perdu la structure vibrationnelle et rotationnelle. Dans un solvant polaire (c), les forces intermoléculaires importantes sont à l'origine de la fusion des pics électroniques en un seul pic lisse. (Reproduit d'après S. F. Mason, *J. Chem. Soc.*, **1959,** 1265, **DOI:** 10.1039/JR9590001263. Avec autorisation de The Royal Society of Chemical.)

états vibrationnels et le spectre ne présente plus qu'un seul pic élargi. L'évolution des spectres de la tétrazine dans cette figure est typique des spectres d'autres molécules dans les mêmes conditions.

24C-3 Les limites de validité de la loi de Beer

On ne connaît pratiquement pas d'exception à la relation linéaire entre l'absorbance et la longueur du trajet d'absorption pour une concentration donnée. Par contre, à trajet d'absorption b constant, on observe souvent des écarts à la linéarité entre l'absorbance et la concentration. Certains de ces écarts sont fondamentaux et constituent des **limitations réelles** à la loi. D'autres écarts résultent de la manière d'effectuer les mesures d'absorbance (**écarts dus à l'appareillage**) ou de modifications chimiques associées aux variations de concentration (**écarts chimiques**).

Les limitations réelles à la loi de Beer

La loi de Beer ne décrit correctement les propriétés d'absorption que pour des solutions diluées, et en ce sens c'est une **loi limite**. Aux concentrations supérieures à environ 0,01 M, la distance moyenne entre les ions et molécules des espèces absorbantes est réduite au point que chaque particule perturbe la distribution de charge de ses voisines, et donc leur capacité d'absorption. Comme l'importance de l'interaction dépend de la concentration, l'existence de ce phénomène entraîne des écarts à la relation linéaire entre l'absorbance et la concentration. Un effet analogue peut aussi se rencontrer dans des solutions diluées d'absorbants qui contiennent des concentrations élevées d'autres espèces, surtout d'électrolytes. Lorsque des ions sont très proches, les interactions électrostatiques modifient le coefficient d'absorption molaire de l'absorbant, ce qui conduit à des écarts à la loi de Beer.

En science, les lois limites s'appliquent dans des conditions limites, telles que les solutions diluées. En plus de la loi de Beer, on rencontre en chimie d'autres lois limites telles que la loi de Debye-Hückel (voir chapitre 10) et la loi de migration indépendante qui décrit la conductance d'électricité par des ions.

Les écarts chimiques

Comme le montre l'exemple 24-5, on observe des écarts à la loi de Beer lorsqu'un analyte se dissocie, s'associe ou réagit avec le solvant pour donner un produit qui a une absorption différente de l'analyte. On peut calculer l'importance de ces écarts à l'aide des coefficients d'absorption molaire des espèces absorbantes et des constantes d'équilibre des équilibres impliqués. Toutefois, ces données sont rarement disponibles, et il n'est pas souvent possible de corriger les mesures. Comme exemples courants de ces effets, citons les équilibres monomère-dimère, les équilibres de complexation des métaux lorsqu'il se forme plus d'un complexe, les équilibres acido-basiques et les équilibres d'association solvant-analyte.

EXEMPLE 24-5

On a préparé des solutions contenant diverses concentrations d'un indicateur acide HIn ($K_a = 1{,}42 \cdot 10^{-5}$) dans HCl 0,1 M et NaOH 0,1 M. Dans les deux milieux, les graphiques de l'absorbance à 430 nm ou à 570 nm en fonction de la concentration de l'indicateur sont non linéaires. Toutefois, les espèces HIn et In^- obéissent individuellement à la loi de Beer à 430 nm ou à 570 nm. Par conséquent, si l'on connaît les concentrations d'équilibre de HIn et In^-, on peut tenir compte de la dissociation de HIn. En général, les concentrations individuelles sont inconnues et seule la concentration totale, $c_{totale} = [In^-] + [HIn]$, est connue. Calculez l'absorbance d'une solution pour laquelle $c_{totale} = 2 \cdot 10^{-5}$ M. D'après la valeur de la constante d'acidité, on peut considérer que l'indicateur est totalement sous sa forme non dissociée HIn dans la solution de HCl, et est complètement dissocié

en In^- dans la solution de NaOH. Les coefficients d'absorption molaire (en L mol^{-1} cm^{-1}) aux deux longueurs d'onde sont les suivants

	ε_{430}	ε_{570}
HIn (en solution HCl)	$6{,}30 \cdot 10^2$	$7{,}12 \cdot 10^3$
In^- (en solution NaOH)	$2{,}06 \cdot 10^4$	$9{,}61 \cdot 10^2$

Solution

Pour calculer les absorbances (cellules de 1,00 cm) de solutions non tamponnées de l'indicateur à des concentrations comprises entre $2{,}00 \cdot 10^{-5}$ M et $16{,}00 \cdot 10^{-5}$ M, on calcule d'abord les concentrations en HIn et en In^- dans la solution non tamponnée $2{,}00 \cdot 10^{-5}$ M. D'après l'équation de la réaction de dissociation, on sait que $[H^+] = [In^-]$. De plus, d'après l'expression du bilan de matière de l'indicateur, $[In^-] + [HIn] = 2{,}00 \cdot 10^{-5}$ M. En combinant ces relations avec l'expression de K_a, on obtient

$$\frac{[In^-]^2}{2{,}00 \cdot 10^{-5} - [In^-]} = 1{,}42 \cdot 10^{-5}$$

que l'on peut résoudre pour obtenir $[In^-] = 1{,}12 \cdot 10^{-5}$ M et $[HIn] = 0{,}88 \cdot 10^{-5}$ M. On calcule les absorbances aux deux longueurs d'onde en remplaçant les valeurs de ε, b et c dans l'équation 24-13 (loi de Beer). Le résultat est que $A_{430} = 0{,}236$ et $A_{570} = 0{,}073$. On peut calculer de la même manière des valeurs de A pour plusieurs autres valeurs de c_{totale}. On donne des valeurs supplémentaires dans le **tableau 24-4** et la **figure 24-15** montre les graphiques aux deux longueurs d'onde.

DÉFI : Effectuez les calculs qui confirment que $A_{430} = 0{,}596$ et $A_{570} = 0{,}401$ pour une solution dans laquelle la concentration analytique de HIn vaut $8{,}00 \cdot 10^{-5}$ M.

Les courbes de la figure 24-15 montrent les types d'écarts à la loi de Beer qui se produisent lorsque le système absorbant participe à un équilibre de dissociation ou d'association. Notez que les courbures aux deux longueurs d'onde choisies sont opposées.

TABLEAU 24-4

Valeurs de l'absorbance pour diverses concentrations en indicateur de l'exemple 24-5

c_{HIn}/M	[HIn]/M	$[In^-]$/M	A_{430}	A_{570}
$2{,}00 \cdot 10^{-5}$	$0{,}88 \cdot 10^{-5}$	$1{,}12 \cdot 10^{-5}$	0,236	0,073
$4{,}00 \cdot 10^{-5}$	$2{,}22 \cdot 10^{-5}$	$1{,}78 \cdot 10^{-5}$	0,381	0,175
$8{,}00 \cdot 10^{-5}$	$5{,}27 \cdot 10^{-5}$	$2{,}73 \cdot 10^{-5}$	0,596	0,401
$12{,}00 \cdot 10^{-5}$	$8{,}52 \cdot 10^{-5}$	$3{,}48 \cdot 10^{-5}$	0,771	0,640
$16{,}00 \cdot 10^{-5}$	$11{,}9 \cdot 10^{-5}$	$4{,}11 \cdot 10^{-5}$	0,922	0,887

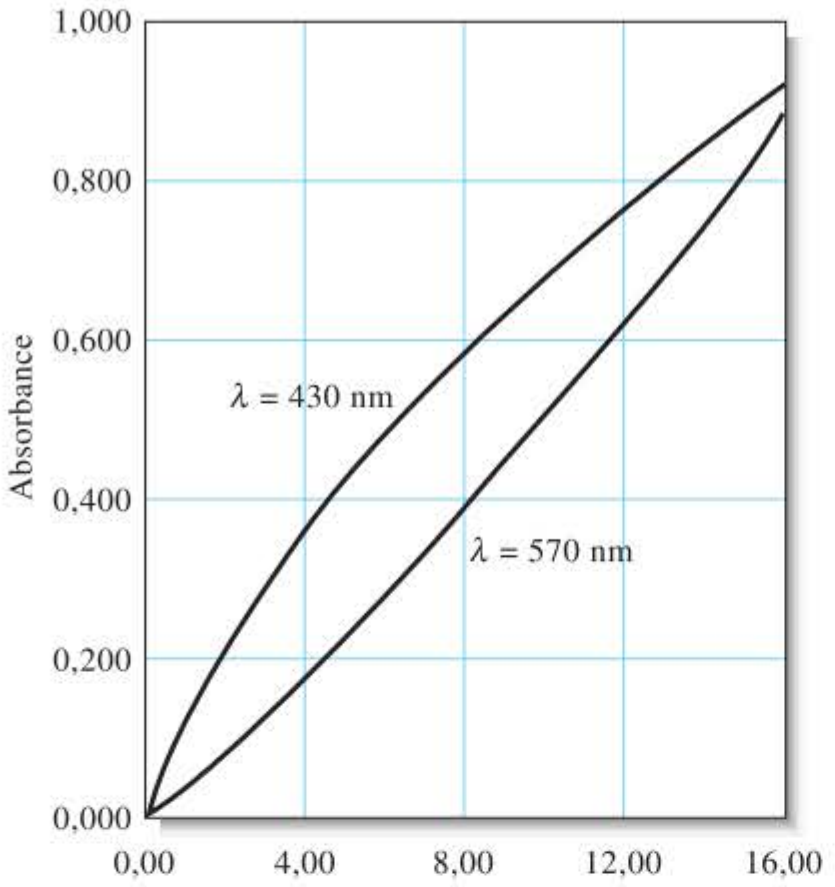


Figure 24-15 Écarts chimiques à la loi de Beer pour des solutions non tamponnées de l'indicateur HIn. On a calculé des valeurs d'absorbance pour plusieurs concentrations en indicateur, comme dans l'exemple 24-5. Notez qu'il y a des écarts positifs à 430 nm et des écarts négatifs à 570 nm. À 430 nm, l'absorbance est due essentiellement à la forme dissociée In^- de l'indicateur et est proportionnelle à la fraction dissociée qui varie de manière non linéaire avec la concentration totale, car la fraction dissociée est plus grande à faible concentration totale ($[In^-] + [HIn]$) qu'à concentration totale élevée, et il en résulte une erreur positive. À 570 nm, l'absorbance est due principalement à l'acide non dissocié. La fraction de cette forme est faible au début, et augmente de manière non linéaire avec la concentration totale, ce qui cause l'erreur positive que l'on observe.

Les écarts dus au rayonnement polychromatique

La loi de Beer ne s'applique strictement qu'aux mesures effectuées avec un rayonnement monochromatique. Pratiquement, on utilise des sources polychromatiques ayant une distribution continue de longueurs d'onde avec un réseau ou un filtre qui isole une bande quasi symétrique de longueurs d'onde centrée sur la valeur souhaitée (voir paragraphe 25A-3).

Des écarts à la loi de Beer se produisent souvent lorsqu'on emploie une source de rayonnement polychromatique pour mesurer l'absorbance.

Le calcul suivant montre l'effet d'un rayonnement polychromatique sur la loi de Beer. Considérons un faisceau constitué seulement de deux longueurs d'onde λ' et λ''. Si l'on admet que la loi de Beer s'applique strictement à chacune d'elles, on peut écrire pour λ'

$$A' = \log \frac{P'_0}{P'} = \varepsilon' bc$$

ou

$$\frac{P'_0}{P'} = 10^{\varepsilon' bc}$$

où P'_0 est la puissance incidente et P' la puissance transmise à λ'. Les symboles b et c sont respectivement le trajet d'absorption et la concentration de l'absorbant, et ε' est le coefficient d'absorption molaire à λ'. Donc

$$P' = P'_0 10^{-\varepsilon' bc}$$

De même, pour λ''

$$P'' = P''_0 10^{-\varepsilon'' bc}$$

Lorsqu'on mesure l'absorbance d'un rayonnement constitué des deux longueurs d'onde, la puissance du faisceau émergeant de la solution est la somme $(P' + P'')$ des puissances

émergeant aux deux longueurs d'onde. De même, la puissance incidente totale vaut la somme $(P'_0 + P''_0)$. Dès lors, l'absorbance mesurée A_m vaut

$$A_m = \log \frac{P'_0 + P''_0}{P' + P''}$$

En remplaçant P' et P'' par leurs valeurs, on trouve que

$$A_m = \log \frac{P'_0 + P''_0}{P'_0 10^{-\varepsilon' bc} + P''_0 10^{-\varepsilon'' bc}}$$

ou

$$A_m = \log(P'_0 + P''_0) - \log(P'_0 10^{-\varepsilon' bc} + P''_0 10^{-\varepsilon'' bc})$$

On voit que lorsque $\varepsilon' = \varepsilon''$, cette équation se simplifie en

$$\begin{aligned} A_m &= \log(P'_0 + P''_0) - \log[(P'_0 + P''_0)(10^{-\varepsilon' bc})] \\ &= \cancel{\log(P'_0 + P''_0)} - \cancel{\log(P'_0 + P''_0)} - \log(10^{-\varepsilon' bc}) \\ &= \varepsilon' bc = \varepsilon'' bc \end{aligned}$$

Les spectrophotomètres de haute qualité présentent des bandes de rayonnement très étroites et sont moins sensibles aux écarts à la loi de Beer dus au rayonnement polychromatique que les appareils de moindre qualité.

La **lumière polychromatique**, littéralement la lumière multicolore, est une lumière qui se compose de beaucoup de longueurs d'onde, comme celle qui est émise par une lampe à filament de tungstène. On peut obtenir de la lumière quasi monochromatique en filtrant, en diffractant ou en réfractant la lumière polychromatique, comme on le voit dans le chapitre 25, paragraphe 25A-3.

et la loi de Beer est vérifiée. Cependant, comme le montre la **figure 24-16**, la relation entre A_m et la concentration n'est plus linéaire si les coefficients d'absorption molaires diffèrent. De plus, les écarts à la linéarité deviennent d'autant plus importants que la différence entre ε' et ε'' augmente. Si l'on étend cette démonstration à des longueurs d'onde supplémentaires, on obtient le même résultat.

Si la bande de longueurs d'onde choisie pour les mesures spectrophotométriques correspond à une région du spectre où le coefficient d'absorption molaire de l'analyte est pratiquement constant, les écarts à la loi de Beer seront minimes. Beaucoup de bandes moléculaires du domaine UV/visible remplissent cette condition. Pour celles-ci, la loi de Beer est respectée, comme on le montre pour la bande A de la **figure 24-17**. Toutefois, quelques bandes d'absorption du domaine UV/visible et beaucoup du domaine IR sont très étroites, et les écarts à la loi de Beer sont courants, comme on le montre pour la bande B de la figure 24-17. Donc, pour éviter les écarts, il est

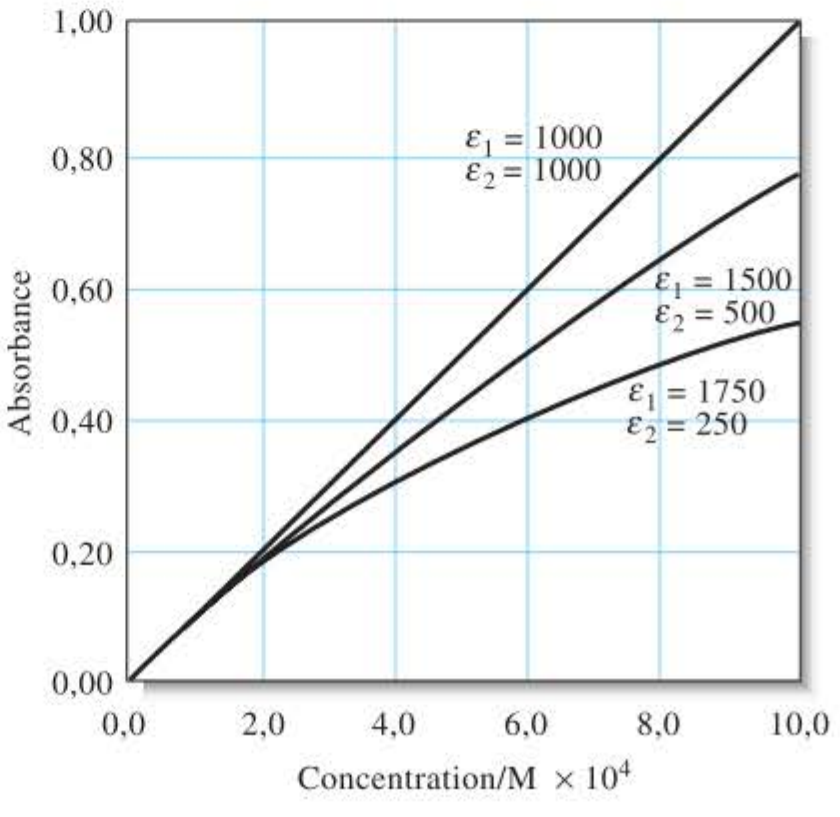


Figure 24-16 Écarts à la loi de Beer liés au rayonnement polychromatique. L'absorbant a les coefficients d'absorption molaire indiqués aux deux longueurs d'onde λ' et λ''.

recommandé de choisir une bande de longueurs d'onde proche du maximum d'absorption, où le coefficient d'absorption de l'analyte est pratiquement constant. Les raies d'absorption atomiques sont tellement fines qu'il faut des sources spéciales pour respecter la loi de Beer, comme on l'expose dans le paragraphe 25A-2.

Les écarts dus à la présence de lumière parasite

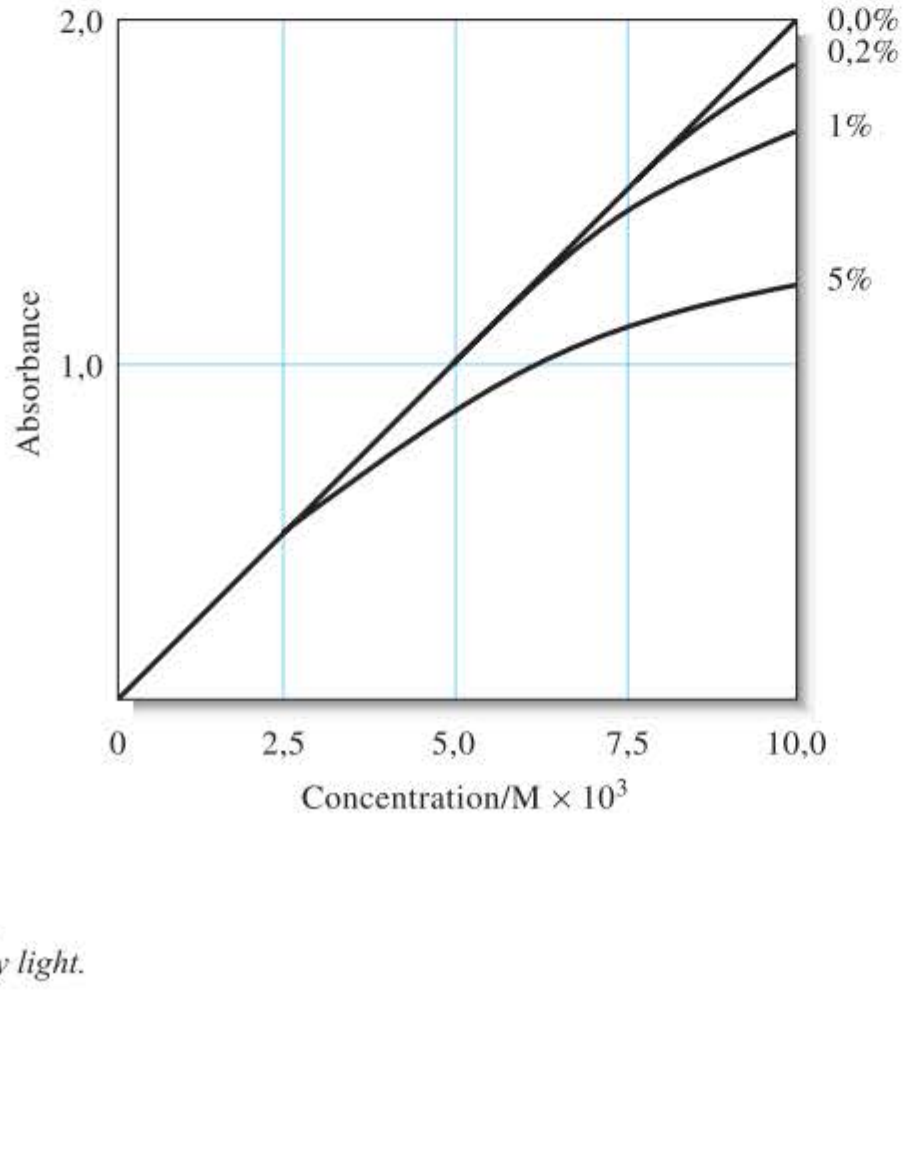
La **lumière parasite*** est un rayonnement résultant des imperfections de l'appareillage et dont la longueur d'onde est différente de celle de la bande choisie pour le dosage. Cette lumière parasite résulte souvent de la diffusion et de la réflexion à la surface des réseaux, des lentilles ou des miroirs, des filtres et des fenêtres. Lorsque les mesures sont affectées par de la lumière parasite, l'absorbance observée est donnée par

$$A' = \log \frac{P_0 + P_s}{P + P_s}$$

où P_s est la puissance du rayonnement parasite. La **figure 24-18** montre un graphique de l'absorbance apparente A' en fonction de la concentration pour divers rapports entre P_s et P_0. La présence de lumière parasite se traduit toujours par une absorbance apparente plus petite que la vraie valeur. Les écarts dus à la lumière parasite sont les plus importants pour les absorbances les plus élevées. Comme la lumière parasite peut atteindre 0,5% dans les appareils modernes, on ne peut que rarement mesurer des absorbances supérieures à 2,0, à moins de prendre des précautions particulières ou d'utiliser des appareils spéciaux avec très peu de lumière parasite. Quelques appareils à filtre peu onéreux peuvent déjà présenter des écarts à la loi de Beer pour des absorbances de 1,0 à cause de l'importance de la lumière parasite ou de la présence de lumière polychromatique.

Les cellules mal appariées

Les cellules mal appariées causent un autre écart, évident mais important, à la loi de Beer. Si les cellules contenant les solutions d'analyte et de blanc n'ont pas la même longueur du trajet d'absorption et n'ont pas des caractéristiques équivalentes, la courbe d'étalonnage présentera une ordonnée à l'origine, et son équation sera $A = \varepsilon bc + k$ au lieu de l'équation 24-8. On peut éviter cette erreur en utilisant des cellules bien appariées



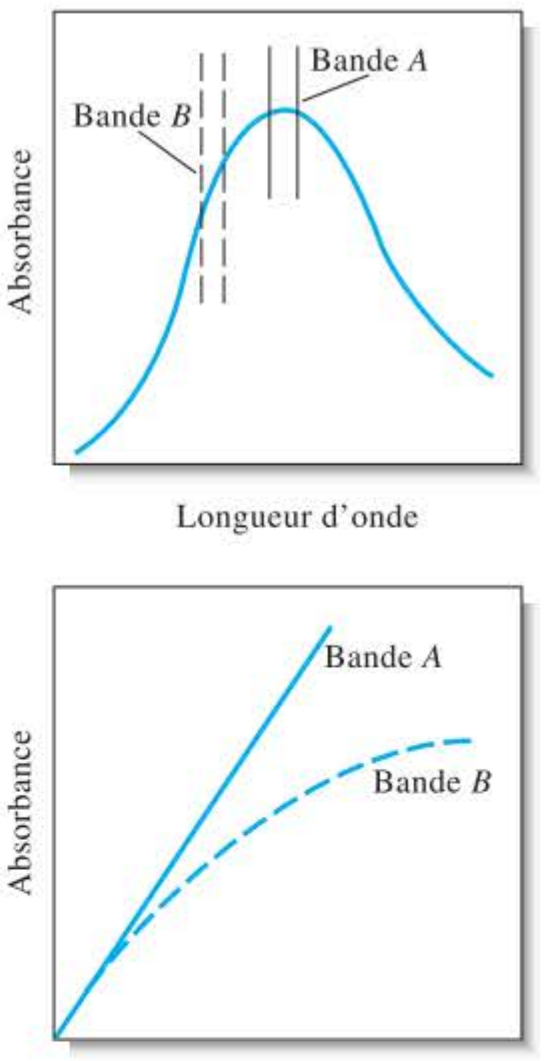


Figure 24-17 Effet du rayonnement polychromatique sur la loi de Beer. Dans le spectre d'absorption de la figure supérieure, le coefficient d'absorption de l'analyte ne varie pratiquement pas sur toute la largeur de la bande *A*. Notez sur le graphique inférieur que la loi de Beer appliquée à la bande *A* donne une relation linéaire. Dans le spectre, la bande *B* coïncide avec une région du spectre où le coefficient d'absorption de l'analyte n'est pas constant. Notez l'écart spectaculaire à la loi de Beer qui en résulte.

Figure 24-18 Écart apparent à la loi de Beer causé par diverses intensités de lumière parasite. Notez que l'absorbance commence à se niveler en fonction de la concentration à haut niveau de lumière parasite. La lumière parasite limite toujours la valeur maximale de l'absorbance que l'on peut obtenir parce que, lorsque l'absorbance est élevée, la puissance transmise à travers l'échantillon peut devenir comparable ou même inférieure à la lumière parasite.

*N.d.tr. : en anglais : *stray light.*

ou en effectuant une régression linéaire pour calculer la pente et l'ordonnée à l'origine de la courbe d'étalonnage. Dans la plupart des cas, c'est la meilleure stratégie parce qu'il peut y avoir aussi une ordonnée à l'origine si la solution de blanc ne compense pas totalement les interférences. Pour éviter le problème des cellules mal appariées avec des appareils à simple faisceau, on peut aussi utiliser une seule cellule à la même position pour le blanc comme pour l'analyte. Après avoir obtenu la valeur du blanc, la cellule est vidée par aspiration, lavée et remplie avec la solution d'analyte.

Résumé de la feuille de calcul Dans le chapitre 12 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*, 2e éd., on présente des feuilles de calcul pour modéliser les effets des équilibres chimiques et de la lumière parasite sur les mesures d'absorption. On peut modifier les variables chimiques et physiques pour observer leur influence sur les mesures des appareils.

24D ÉMISSION DE RAYONNEMENT ÉLECTROMAGNÉTIQUE

On peut amener des espèces chimiques à émettre de la lumière par (1) bombardement par des électrons, (2) exposition à un plasma, une flamme ou un arc électrique ou (3) irradiation par un faisceau lumineux.

Les atomes, les ions et les molécules peuvent être excités à un ou plusieurs niveaux d'énergie plus élevés par plusieurs procédés, dont le bombardement par des électrons ou d'autres particules élémentaires, l'exposition à un plasma, une flamme ou un arc électrique, ou l'exposition à une source de rayonnement électromagnétique. La durée de vie d'un état excité est généralement éphémère (10^{-9} à 10^{-6} s) et le retour à un niveau d'énergie inférieur ou à l'état fondamental s'accompagne d'une libération de l'énergie excédentaire sous forme de rayonnement électromagnétique, de chaleur, ou parfois des deux.

24D-1 Les spectres d'émission

Le rayonnement émis par une source peut être caractérisé par un spectre d'émission qui se présente habituellement sous la forme du graphique de la puissance relative du rayonnement émis en fonction de la longueur d'onde ou de la fréquence. La **figure 24-19** représente un spectre d'émission obtenu en aspirant une saumure dans une flamme oxhydrique. On y distingue trois types de spectres : des **raies**, des **bandes** et un **spectre continu**. Le spectre de raies consiste en une série de pics étroits et bien définis liés à l'excitation d'atomes individuels. Le spectre de bandes est composé de plusieurs groupes de raies tellement proches les unes des autres qu'elles ne sont pas complètement résolues. Les bandes sont dues aux molécules ou aux radicaux de petite taille présents dans la flamme. Enfin, le spectre continu, représenté par un pointillé, est responsable de l'augmentation du fond lumineux qui se manifeste au-dessus de 350 nm. Les spectres de raies et de bandes se superposent à ce continuum dont l'origine est décrite à la page 677.

Les spectres de raies

Dans une flamme ou un plasma, les largeurs de raies atomiques sont d'environ 0,1 à 0,01 Å. Les longueurs d'onde des raies atomiques sont caractéristiques de chaque élément et peuvent être utilisées en analyse qualitative.

Les spectres de raies correspondent à des espèces rayonnantes qui sont des atomes ou des ions individuels bien séparés, comme dans un gaz. Les particules individuelles d'un milieu gazeux se comportent indépendamment les unes des autres et leur spectre consiste en une série de raies étroites larges de 10^{-1} à 10^{-2} Å (10^{-2} à 10^{-3} nm). Sur la figure 24-19, les raies du sodium, du potassium, du magnésium, du calcium et du strontium sont identifiées.

Le diagramme des niveaux énergétiques de la **figure 24-20** montre l'origine de trois des raies du spectre d'émission de la figure 24-19. L'horizontale 3*s* de la figure 24-20 correspond à E_0, l'état de plus basse énergie, ou état fondamental, de l'atome. Les horizontales 3*p*, 4*p* et 4*d* sont trois niveaux énergétiques électroniques plus élevés du

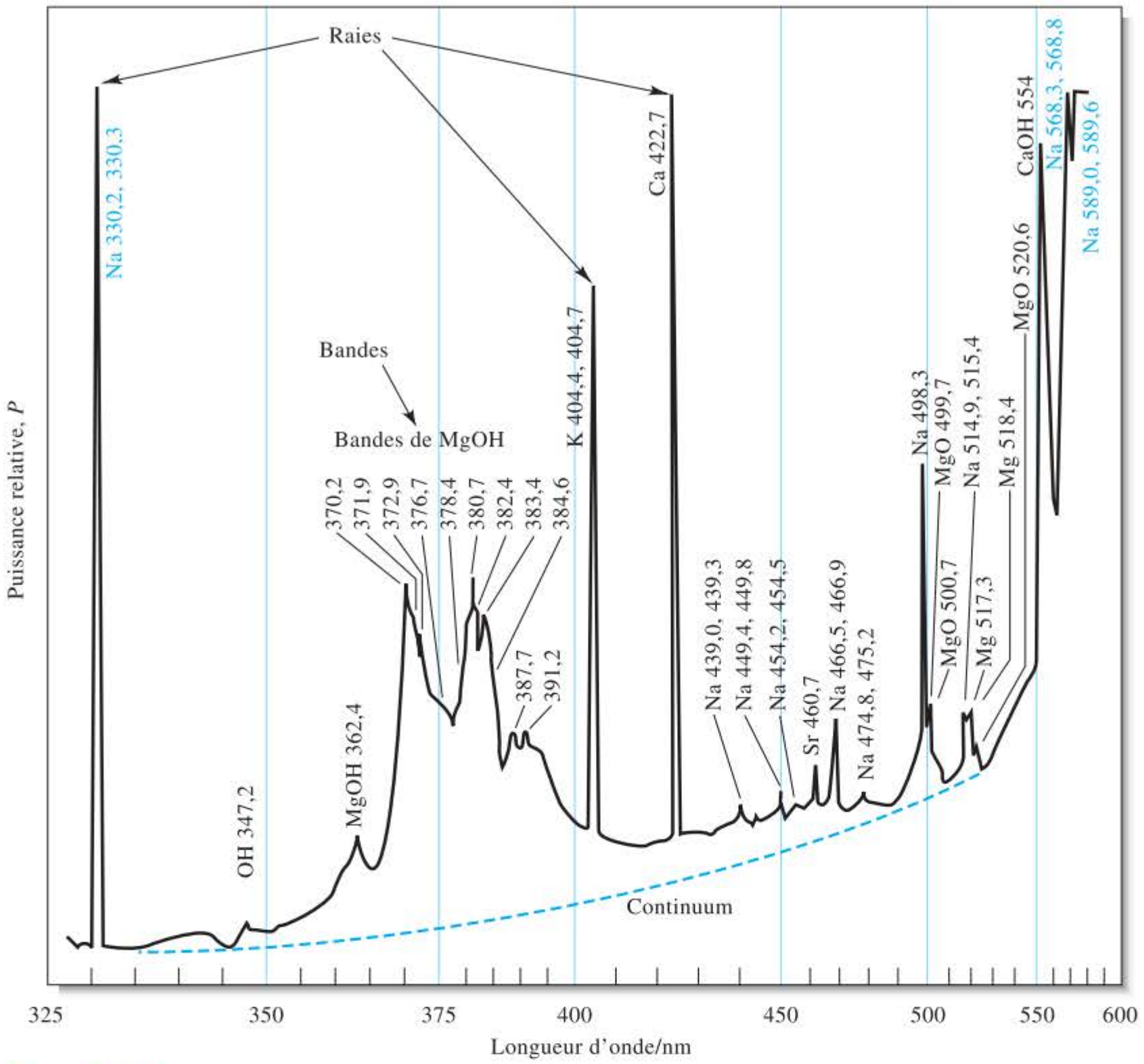


Figure 24-19 Spectre d'émission d'une saumure dans une flamme oxhydrique. Le spectre est constitué de la superposition des raies, des bandes et des spectres continus des constituants de l'échantillon. Les longueurs d'onde caractéristiques des espèces qui contribuent au spectre sont notées à côté de chaque raie. (R. Hermann et C. T. J. Alkemade, *Chemical Analysis by Flame Photometry*, 2e éd., New York : Interscience, 1979, p. 484.)

sodium. Notez que, à cause du spin électronique, chacun des états p et d est divisé en deux niveaux d'énergie très proches. Le seul électron de valence de l'état fondamental $3s$ d'un atome de sodium peut être excité à n'importe lequel de ces niveaux par absorption d'énergie thermique, électrique ou rayonnante. Les niveaux d'énergie E_{3p} et E'_{3p} correspondent aux états énergétiques de l'atome lorsque cet électron a été excité par absorption jusqu'aux deux états $3p$. L'excitation vers ces états est représentée par la droite entre le niveau $3s$ et les deux niveaux $3p$ dans la figure 24-20. Quelques nanosecondes après l'excitation, l'électron revient de l'état $3p$ à l'état fondamental en émettant un photon dont la longueur d'onde est donnée par l'équation 24-3.

$$\lambda_1 = \frac{hc}{(E_{3p} - E_0)} = 589{,}6 \text{ nm}$$

De la même manière, la relaxation de l'état $3p'$ vers l'état fondamental libère un photon avec $\lambda_2 = 589{,}0$ nm. Cette émission est également représentée par une droite entre les niveaux $3s$ et $3p$ dans la figure 24-20. Il en résulte que l'émission à partir de deux niveaux $3p$ très proches produit deux raies très rapprochées dans le spectre d'émission,

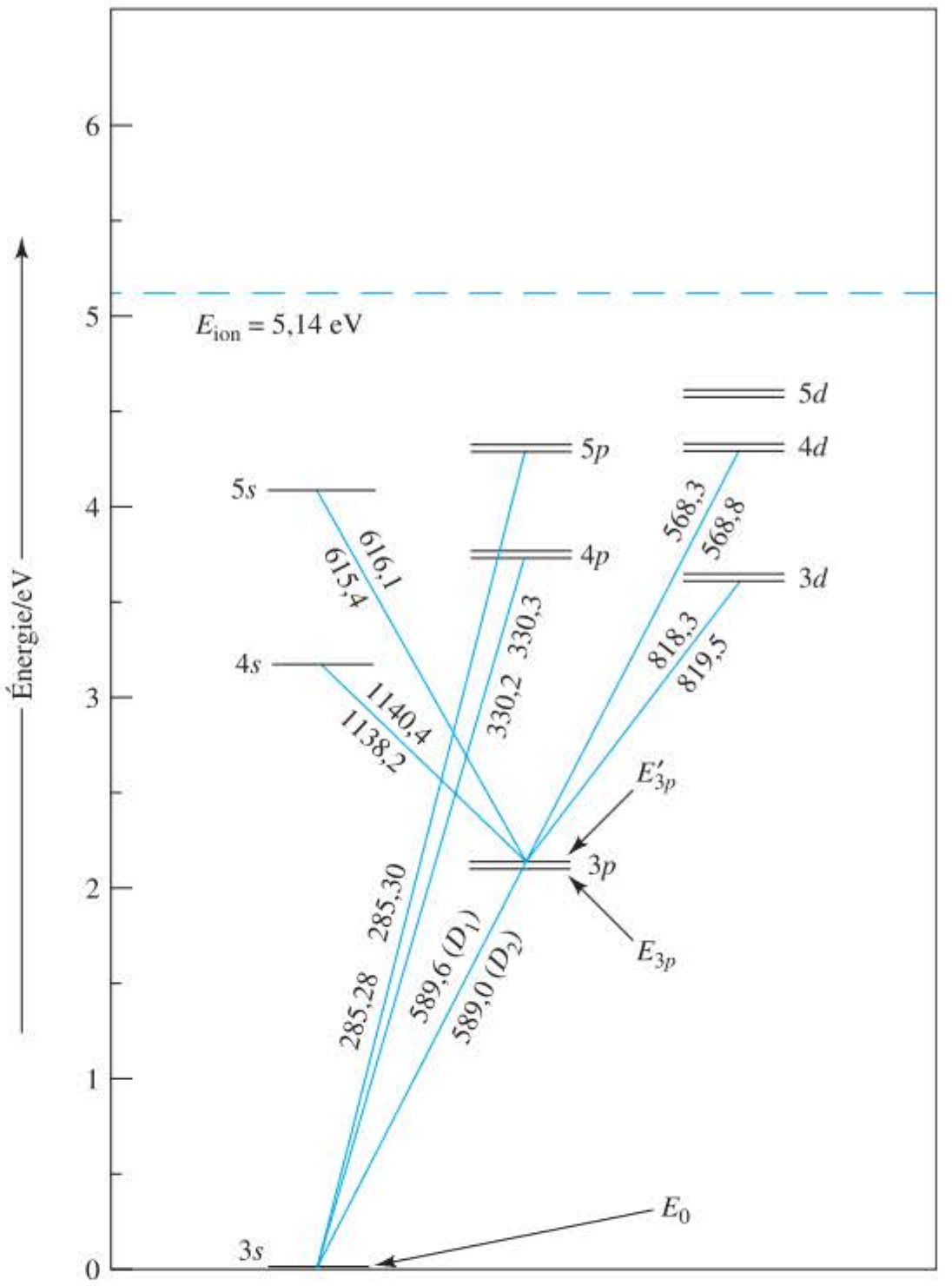


Figure 24-20 Diagramme des niveaux énergétiques d'un atome de sodium dans lequel les traits horizontaux représentent les orbitales atomiques qui sont identifiées. L'axe vertical est l'énergie en électronvolts (eV), ce qui permet d'estimer les différences d'énergie entre les états excités et l'état fondamental 3*s*. Les transitions permises sont représentées par des droites en couleur correspondant à l'émission de diverses longueurs d'onde qui sont indiquées (en nm) sur les droites. L'horizontale en pointillé représente l'énergie d'ionisation du sodium. (J. D. Ingle Jr et S. R. Crouch, *Spectrochemical Analysis,* 1988, p. 206. Reproduit avec autorisation de Pearson Education, Inc., Upper Saddle River, NJ.)

qu'on appelle un **doublet**. Ces raies, correspondant aux transitions D_1 et D_2 sur la figure 24-20, sont les fameuses raies *D* de Fraunhofer présentées dans l'encadré 24-1. Elles sont si intenses qu'elles sont complètement hors champ dans le coin supérieur droit du spectre d'émission de la figure 24-19.

La transition de l'état plus énergétique 4*p* vers l'état fondamental (voir figure 24-20) produit un deuxième doublet à une longueur d'onde plus courte. La raie située à 330 nm sur la figure 24-19 résulte de cette transition. La transition de 4*d* à 3*p* fournit un troisième doublet à 568 nm. Notez que ces trois doublets apparaissent sous forme de simples raies dans le spectre d'émission de la figure 24-19. Ceci résulte de la résolution limitée du spectromètre utilisé pour relever le spectre, comme on l'explique dans les paragraphes 25A-3 et 28A-4. Notez aussi que les longueurs d'onde émises représentées sur la figure 24-20 sont identiques aux longueurs d'onde des pics d'absorption du sodium (figure 24-11) parce que les transitions impliquées se produisent entre les mêmes paires d'états.

À première vue, il peut sembler que les rayonnements puissent être absorbés ou émis par des atomes entre n'importe quelle paire d'états représentés sur la figure 24-20, mais en fait, seules certaines transitions sont permises alors que d'autres sont interdites. Les transitions permises et interdites sont déterminées par les lois de la mécanique quantique dans ce qu'on appelle les **règles de sélection**. Ces règles dépassent le cadre de cet ouvrage.[4]

[4] J. D. Ingle Jr. et S. R. Crouch, *Spectrochemical Analysis*. Upper Saddle River, NJ : Prentice-Hall, 1988, p. 205.

Les spectres de bandes

Les spectres de bandes se rencontrent souvent dans les sources spectrales à cause de la présence de radicaux ou de petites molécules à l'état gazeux. Par exemple, sur la figure 24-19, on a identifié les bandes de OH, MgOH et MgO, constituées d'une série de raies accolées qui n'ont pas été complètement résolues par l'appareil utilisé pour relever le spectre. Ces bandes résultent des nombreux niveaux vibrationnels quantifiés qui se superposent au niveau d'énergie électronique fondamental d'une molécule. Pour plus de détails sur les spectres de bandes, voir le paragraphe 28B-3.

❮ Un spectre de bandes est constitué de nombreuses raies accolées qu'il est difficile de séparer.

Le spectre continu

Comme le montre la **figure 24-21**, on obtient un rayonnement continu en portant du carbone et du tungstène à l'incandescence. Un rayonnement thermique de ce type, qu'on appelle **rayonnement du corps noir**, dépend plus de la température de la surface émettrice que du matériau dont elle est constituée. Le rayonnement du corps noir est produit par les innombrables oscillations atomiques et moléculaires excitées dans la masse du solide par l'énergie thermique. Notez que les maxima d'énergie de la figure 24-21 se déplacent vers des longueurs d'onde plus courtes lorsque la température augmente. En fait, il faut des températures très élevées pour qu'une source excitée thermiquement émette une importante fraction de son énergie sous forme de rayonnement ultraviolet.

❮ Les spectres d'émission continus n'ont pas de structure de raie et sont généralement obtenus en chauffant des solides à haute température.

Une partie du fond lumineux continu observé dans le spectre de flamme de la figure 24-19 résulte probablement de l'émission thermique de particules incandescentes présentes dans la flamme. Notez que ce fond continu décroît rapidement lorsqu'on s'approche de l'ultraviolet.

Les solides portés à haute température sont des sources de rayonnement infrarouge, visible et ultraviolet proche pour les appareils analytiques, comme on le voit dans le chapitre 25.

Effet de la concentration sur les spectres de raies et de bandes

La puissance rayonnante P d'une raie ou d'une bande dépend directement du nombre d'atomes ou de molécules excités, nombre qui est proportionnel à c, la concentration totale de l'espèce présente dans la source. Dès lors, on peut écrire

$$P = kc \tag{24-16}$$

où k est un facteur constant. Cette relation constitue la base de la spectroscopie d'émission quantitative qui est décrite en détail dans le paragraphe 28C.

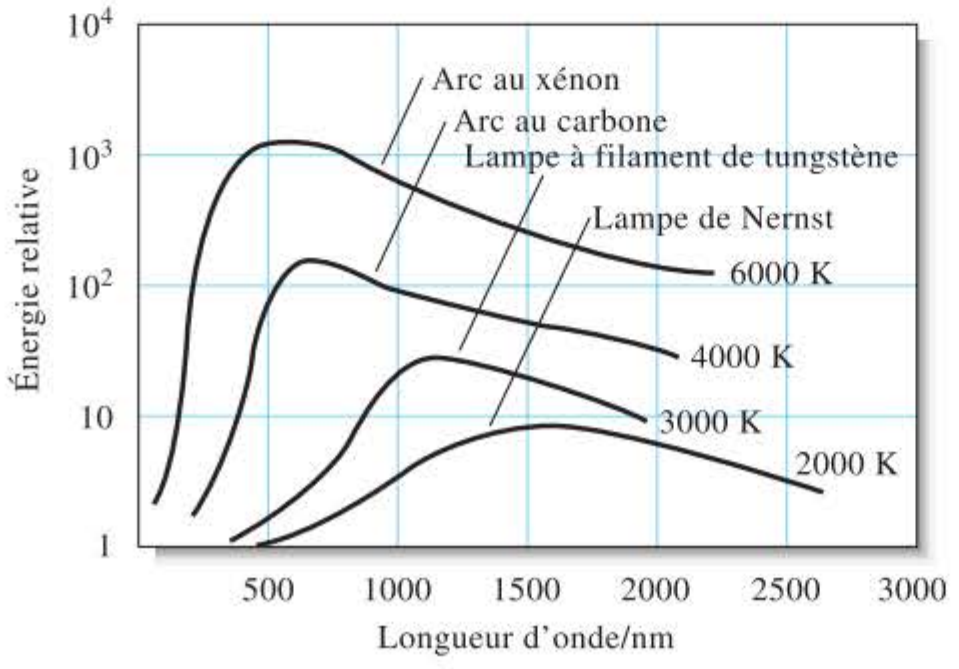


Figure 24-21 Courbes de rayonnement du corps noir pour plusieurs sources lumineuses. Notez le déplacement de la longueur d'onde du maximum d'émission en fonction de la température de la source.

© Bettmann/CORBIS

En 1900, Max Planck (1858-1947) découvrit la loi spectrale du rayonnement du corps noir qui modélise quasi parfaitement les courbes telles que celles de la figure 24-21. Ensuite, il développa une théorie qui introduisait deux hypothèses audacieuses sur l'oscillation des atomes et des molécules dans les corps noirs. Il supposa (1) que ces espèces ne pouvaient avoir que des énergies discrètes et (2) qu'elles ne pouvaient absorber ou émettre de l'énergie que par entités discrètes, ou quanta. Ces hypothèses, qui sont implicites dans l'équation 24-3, constituèrent les bases du développement de la théorie quantique et contribuèrent finalement à ce qu'on lui attribue le prix Nobel de Physique en 1918.

24D-2 L'émission par fluorescence et par phosphorescence

La fluorescence et la phosphorescence sont des processus d'émission importants en analyse dans lesquels des atomes ou des molécules sont excités par absorption d'un rayonnement électromagnétique. Les espèces excitées reviennent à l'état fondamental en libérant leur excès d'énergie sous forme de photons. La fluorescence se produit beaucoup plus rapidement que la phosphorescence et est terminée environ 10^{-5} s (ou moins) après l'excitation. L'émission par phosphorescence peut se prolonger pendant des minutes, voire des heures après la fin de l'irradiation. Comme la fluorescence est beaucoup plus importante que la phosphorescence en chimie analytique, cette discussion porte essentiellement sur la fluorescence.

La fluorescence atomique

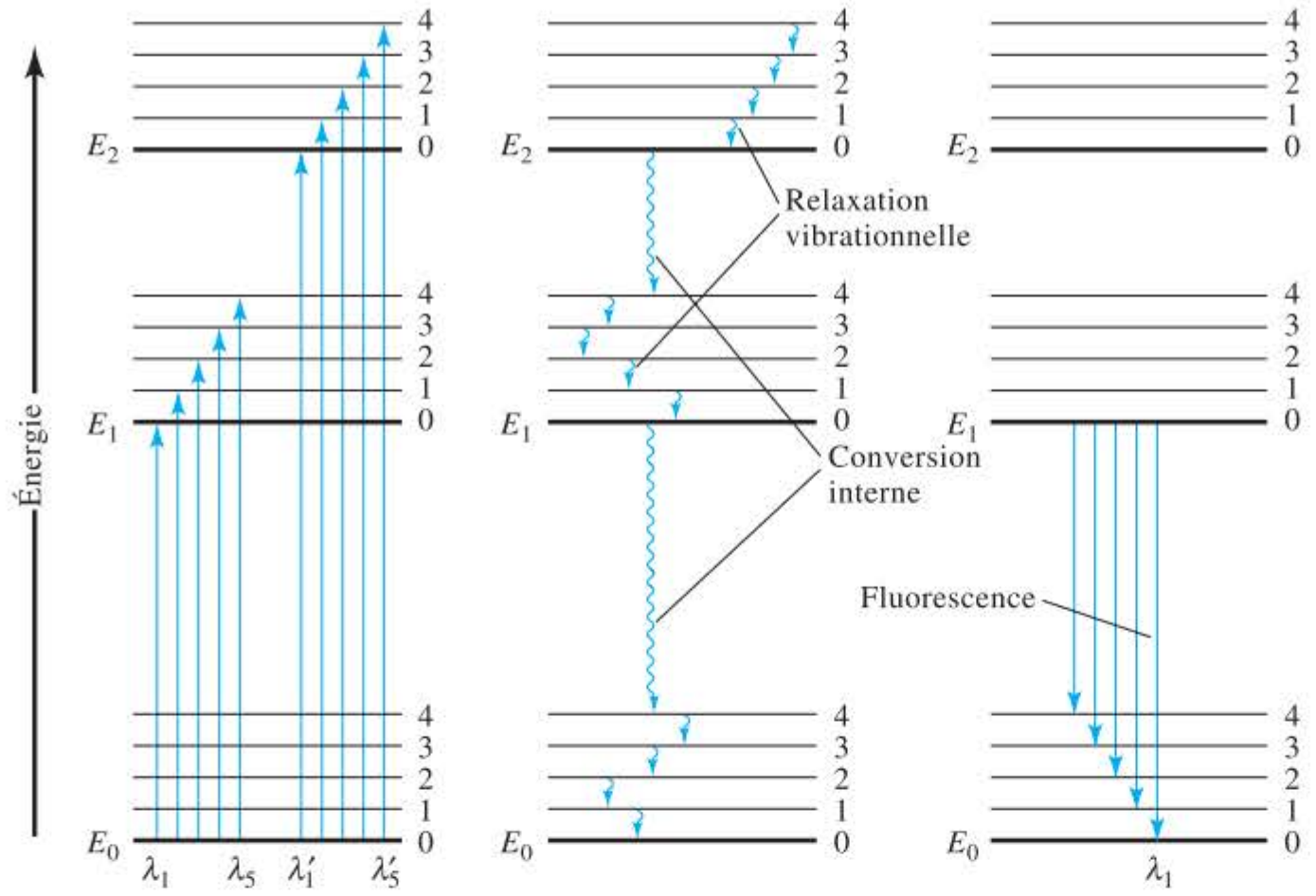
Des atomes gazeux émettent un rayonnement fluorescent lorsqu'ils sont exposés à un rayonnement dont la longueur d'onde est exactement égale à celle de l'une de leurs raies d'absorption (ou d'émission). Par exemple, des atomes de sodium gazeux sont excités à l'état d'énergie E_{3p} de la figure 24-20 par absorption d'un rayonnement de 589 nm. La relaxation peut ensuite s'accompagner de l'émission d'un rayonnement fluorescent de longueur d'onde identique. Lorsque les longueurs d'onde d'excitation et d'émission sont les mêmes, l'émission est appelée **fluorescence de résonance**. Des atomes de sodium peuvent également présenter une fluorescence de résonance lorsqu'ils sont exposés à un rayonnement de 330 nm ou de 285 nm. Toutefois, cet élément peut aussi émettre une fluorescence non résonante par une première relaxation du niveau énergétique E_{5p} ou E_{4p} vers le niveau E_{3p} via une série de collisions non rayonnantes avec d'autres espèces du milieu, suivie d'une seconde relaxation vers l'état fondamental par émission d'un photon de 589 nm.

La fluorescence moléculaire

Comme le montre la **figure 24-22a**, la fluorescence est un processus d'émission lumineuse dans lequel des atomes ou des molécules sont excités par l'absorption d'un rayonnement électromagnétique. Les espèces excitées reviennent ensuite à leur état fondamental en libérant l'excès d'énergie sous forme de photons. Comme on l'a vu, la vie d'une espèce excitée est brève parce qu'il existe plusieurs mécanismes rapides qui permettent à un atome ou une molécule de libérer son excès d'énergie et de revenir à son état fondamental. Deux des mécanismes les plus importants, la **relaxation non rayonnante** et l'**émission par fluorescence**, sont illustrés par les **figures 24-22b** et **c**.

La **fluorescence de résonance** est un rayonnement qui a une longueur d'onde identique au rayonnement qui a excité cette fluorescence.

La relaxation non rayonnante. Deux types de relaxation non rayonnante sont représentés sur la figure 24-22b. La **désactivation** ou **relaxation vibrationnelle** représentée par les petites flèches ondulées entre les niveaux d'énergie de vibration, se produit lors de collisions entre des molécules excitées et des molécules de solvant. Au cours de ces collisions, l'excès d'énergie vibrationnelle est transféré aux molécules de solvant en une série d'étapes, comme l'indique la figure. Le gain en énergie du solvant se traduit par une très légère augmentation de la température du milieu. La relaxation vibrationnelle est un processus efficace au point que la durée de vie moyenne d'un état vibrationnel excité n'est que d'environ 10^{-15} s. Une relaxation non rayonnante entre le niveau vibrationnel inférieur d'un état électronique excité et le niveau vibrationnel supérieur d'un autre état électronique peut aussi se produire. Ce type de relaxation, qu'on appelle **conversion interne**, est représenté par les deux longues flèches ondulées de la figure 24-22b et est beaucoup moins efficace que la relaxation vibrationnelle, de sorte que la durée de vie moyenne d'un état électronique excité est comprise entre 10^{-9} et 10^{-6} s. Les mécanismes responsables de ce type de relaxation ne sont pas parfaitement compris, mais l'effet global consiste également en une élévation de la température du milieu.



(a) Absorption moléculaire (b) Relaxation non rayonnante (c) Fluorescence

Figure 24-22 Diagramme des niveaux énergétiques montrant quelques-unes des variations d'énergie qui se produisent lors de l'absorption, la relaxation non rayonnante et la fluorescence d'une espèce moléculaire.

La fluorescence. Le nombre de molécules qui émettent un rayonnement fluorescent est relativement limité parce que la fluorescence nécessite des particularités structurales qui ralentissent les processus de relaxation non rayonnante illustrés sur la figure 24-22b et qui augmentent la vitesse de relaxation par fluorescence représentée sur la figure 24-22c. La plupart des molécules sont dépourvues de ces propriétés et subissent une relaxation non rayonnante à une vitesse significativement plus grande que la vitesse de relaxation rayonnante, ce qui empêche toute fluorescence. Comme le montre la figure 24-22c, des bandes de rayonnement se forment lors de la relaxation de molécules de l'état vibrationnel inférieur d'un état excité E_1 vers les nombreux états vibrationnels de l'état fondamental E_0. Tout comme les bandes d'absorption moléculaire, ces bandes de fluorescence moléculaire sont constituées d'une multitude de raies accolées dont la résolution est souvent difficile. Notez que la transition entre E_1 et l'état vibrationnel inférieur de l'état fondamental (λ_1) a la plus grande énergie de toutes les transitions de la bande. Par conséquent, toutes les autres raies qui arrivent à des niveaux vibrationnels plus élevés que l'état fondamental ont une énergie moindre et produisent une émission de fluorescence à des longueurs d'onde plus grandes que λ_1. En fait, les bandes de fluorescence moléculaire sont essentiellement constituées de raies dont la longueur d'onde est plus grande que celle de la bande de rayonnement absorbé responsable de leur excitation. Ce déplacement en longueur d'onde est appelé le **déplacement de Stokes**. Une discussion plus détaillée de la théorie et des utilisations de la fluorescence moléculaire est donnée dans le chapitre 27.

Le **déplacement de Stokes** caractérise le rayonnement de fluorescence qui se produit à des longueurs d'onde plus grandes que la longueur d'onde du rayonnement utilisé pour exciter la fluorescence.

SUR LE WEB

Pour en apprendre plus sur la loi de Beer, utilisez un moteur de recherche pour trouver le glossaire UICPA des termes utilisés en photochimie. Cherchez comment le coefficient d'absorption molaire d'un composé (ε) est lié à la section efficace d'absorption (σ). Multipliez la section efficace d'absorption par le nombre d'Avogadro et notez le résultat. Comment le résultat changerait-il si l'absorbance était exprimée par $A = -\ln(P/P_0)$ au lieu de la définition habituelle en logarithme décimal ? Quelles sont les unités de σ ? Laquelle des grandeurs ε ou σ est une grandeur macroscopique ? Expliquez et justifiez votre réponse.

QUESTIONS ET PROBLÈMES

*24-1. Dans une solution à pH 5,3, l'indicateur pourpre de bromocrésol est jaune, mais à pH 6,0, la solution d'indicateur passe au pourpre. Expliquez pourquoi on observe ces couleurs en termes des zones de longueurs d'onde et des couleurs absorbées et transmises.

24-2. Quelle est la relation entre
*(a) absorbance et transmittance ?
(b) coefficient d'absorption a et coefficient d'absorption molaire ε ?

*24-3. Identifiez les facteurs à cause desquels la loi de Beer s'écarte de la linéarité.

24-4. Décrivez la différence entre les écarts réels à la loi de Beer et ceux qui sont dus à l'appareillage ou à des facteurs chimiques.

24-5. En quoi une transition électronique ressemble-t-elle à une transition vibrationnelle ? En quoi diffèrent-elles ?

24-6. Calculez la fréquence en hertz
*(a) d'un faisceau de rayons X de 2,65 Å de longueur d'onde.
(b) d'une raie d'émission du cuivre à 211,0 nm.
*(c) de la raie à 694,3 nm produite par un laser à rubis.
(d) de l'émission d'un laser à CO_2 à 10,6 µm.
*(e) d'un pic d'absorption infrarouge à 19,6 µm.
(f) d'un faisceau de micro-ondes à 1,86 cm.

24-7. Calculez la longueur d'onde en centimètres
*(a) de l'émission de la tour de contrôle d'un aéroport à 118,6 MHz.
(b) du VOR (radiophare omnidirectionnel VHF) émettant sur 114,10 kHz.
*(c) d'un signal RMN à 105 MHz.
(d) d'un pic d'absorption infrarouge qui a un nombre d'onde de 1210 cm^{-1}.

24-8. Un appareil haut de gamme ultraviolet-visible-infrarouge proche a une plage de longueurs d'onde de 185 à 3000 nm. Quelles sont ces limites en termes de nombre d'onde et de fréquence ?

*24-9. Un simple spectrophotomètre infrarouge couvre un domaine de longueurs d'onde compris entre 3 et 15 µm. Exprimez ce domaine (a) en nombre d'onde et (b) en hertz.

24-10. Calculez la fréquence en hertz et l'énergie en joules d'un photon de rayons X d'une longueur d'onde de 2,70 Å.

*24-11. Calculez la longueur d'onde et l'énergie en joules associées à un signal à 220 MHz.

24-12. Calculez la longueur d'onde
*(a) de la raie de sodium à 589 nm dans une solution aqueuse qui a un indice de réfraction de 1,35.
(b) de la sortie d'un laser à rubis à 694,3 nm quand il traverse un morceau de quartz qui a un indice de réfraction de 1,55.

24-13. Quelles sont les unités du coefficient d'absorption si la longueur du trajet d'absorption est donnée en centimètres et la concentration est exprimée en
*(a) parties par million ?
(b) microgrammes par litre ?
*(c) pourcentage *m/v* ?
(d) grammes par litre ?

24-14. Exprimez les absorbances suivantes en termes de pourcentage de transmittance :

*(a) 0,0356	(b) 0,895
*(c) 0,379	(d) 0,167
*(e) 0,485	(f) 0,753

24-15. Convertissez les valeurs de transmittance suivantes en absorbances :

*(a) 27,2%	(b) 0,579
*(c) 30,6%	(d) 3,98%
*(e) 0,093	(f) 63,7%

24-16. Calculez le pourcentage de transmittance de solutions qui ont une absorbance double de celle des solutions du problème 24-14.

24-17. Calculez l'absorbance de solutions présentant la moitié de la transmittance des solutions du problème 24-15.

24-18. Utilisez les données du tableau suivant pour évaluer les valeurs manquantes. Si nécessaire, considérez que la masse molaire de l'analyte est de 200 g/mol.

	A	*T*%	ε/L cm^{-1} mol^{-1}	*a*/cm^{-1} ppm^{-1}	*b*/cm	*c*/M	*c*/ppm
*(a)	0,172		$4,23 \cdot 10^3$		1,00		
(b)		44,9		0,0258		$1,35 \cdot 10^{-4}$	
*(c)	0,520		$7,95 \cdot 10^3$		1,00		1,76
(d)		39,6		0,0912			
*(e)			$3,73 \cdot 10^3$		0,100	$1,71 \cdot 10^{-3}$	
(f)		83,6			1,00	$8,07 \cdot 10^{-6}$	
*(g)	0,798				1,50		33,6
(h)		11,1	$1,35 \cdot 10^4$			$7,07 \cdot 10^{-5}$	
*(i)		5,23	$9,78 \cdot 10^3$				5,24
(j)	0,179				1,00	$7,19 \cdot 10^{-5}$	

24-19. Une solution contenant 4,48 ppm de $KMnO_4$ a une transmittance de 85,9% dans une cellule de 1,00 cm à 520 nm. Calculez le coefficient d'absorption molaire de $KMnO_4$ à cette longueur d'onde.

24-20. Le béryllium(II) forme un complexe avec l'acétylacétone (166,2 g/mol). Calculez le coefficient d'absorption molaire du complexe, sachant qu'une solution à 2,25 ppm a une transmittance de 37,5% dans une cellule de 1,00 cm à 295 nm, la longueur d'onde du maximum d'absorption.

***24-21.** À 580 nm, longueur d'onde de son absorption maximale, le complexe $Fe(SCN)^{2+}$ a un coefficient d'absorption molaire de $7{,}00 \cdot 10^3$ L cm^{-1} mol^{-1}. Calculez

(a) l'absorbance d'une solution $3{,}40 \cdot 10^{-5}$ M de ce complexe à 580 nm dans une cellule de 1,00 cm.

(b) l'absorbance d'une solution dont la concentration en complexe vaut deux fois celle de (a).

(c) la transmittance des solutions décrites en (a) et en (b).

(d) l'absorbance d'une solution dont la transmittance est la moitié de celle qui est décrite en (a).

24-22. Une prise de 2,50 mL d'une solution contenant 4,33 ppm de fer(III) est traitée par un excès de KSCN et diluée jusqu'à 50,0 mL. Quelle est l'absorbance de la solution résultante à 580 nm dans une cellule de 2,50 cm ? Voir le problème 24-21 pour la valeur du coefficient d'absorption.

***24-23.** Une solution contenant le complexe formé par Bi(III) et la thiourée a un coefficient d'absorption molaire de $9{,}32 \cdot 10^3$ L cm^{-1} mol^{-1} à 470 nm.

(a) Quelle est l'absorbance d'une solution $5{,}67 \cdot 10^{-5}$ M du complexe à 470 nm dans une cellule de 1,00 cm ?

(b) Quelle est la transmittance de la solution décrite en (a) ?

(c) Quelle est la concentration molaire du complexe dans une solution qui a l'absorbance décrite en (a) si la mesure a été faite à 470 nm dans une cellule de 2,50 cm ?

24-24. Le complexe formé entre le Cu(I) et la phénanthroline-1,10 a un coefficient d'absorption molaire de 7000 L cm^{-1} mol^{-1} à 435 nm, la longueur d'onde du maximum d'absorption. Calculez

(a) l'absorbance d'une solution $6{,}17 \cdot 10^{-5}$ M du complexe, mesurée dans une cellule de 1,00 cm à 435 nm.

(b) le pourcentage de transmittance de la solution en (a).

(c) la concentration d'une solution qui, dans une cellule de 5,00 cm, a la même absorbance que la solution en (a).

(d) la longueur du trajet d'absorption à travers une solution $3{,}13 \cdot 10^{-5}$ M du complexe permettant d'obtenir une absorbance identique à celle de la solution en (a).

***24-25.** On a mis une solution ayant une absorbance « vraie » [$A = -\log(P/P_0)$] de 2,10 dans un spectrophotomètre qui a un pourcentage de lumière parasite (P_s/P_0) de 0,75. Quelle absorbance A' mesurerait-on ? Quel serait le pourcentage d'erreur résultant ?

24-26. Un composé X doit être dosé par spectrophotométrie UV/visible. On construit une courbe d'étalonnage à partir de solutions étalons de X avec les résultats suivants : 0,50 ppm, $A = 0{,}24$; 1,5 ppm, $A = 0{,}36$; 2,5 ppm, $A = 0{,}44$; 3,5 ppm, $A = 0{,}59$; 4,5 ppm, $A = 0{,}70$. Déterminez la pente et l'ordonnée à l'origine de la courbe d'étalonnage et l'écart-type sur y. Sachant que l'absorbance de la solution inconnue de X vaut 0,48, calculez sa concentration et l'écart-type sur cette concentration. Construisez un graphique de la courbe d'étalonnage et déterminez manuellement la concentration inconnue à partir du graphique.

24-27. Une méthode courante pour doser le phosphore dans l'urine consiste à traiter l'échantillon, après élimination des protéines, par du molybdène(VI) et à réduire ensuite le complexe 12-molybdophosphate résultant par l'acide ascorbique pour obtenir un composé bleu intense appelé bleu de molybdène. L'absorbance du bleu de molybdène peut être mesurée à 650 nm. Un patient a produit 1122 mL d'urine en 24 heures. On a traité une prise de 1,00 mL de l'échantillon par du Mo(VI) et de l'acide ascorbique et on l'a porté à un volume de 50,00 mL. On a préparé une courbe d'étalonnage en traitant des prises de 1,00 mL de solutions étalons de phosphate de la même manière que l'échantillon d'urine. On a mesuré l'absorbance des étalons et de l'échantillon d'urine à 650 nm et obtenu les résultats suivants :

Concentration/ppm P	Absorbance à 650 nm
1,00	0,230
2,00	0,436
3,00	0,638
4,00	0,848
Échantillon d'urine	0,518

(a) Déterminez la pente, l'ordonnée à l'origine et l'écart-type sur y de la courbe d'étalonnage. Construisez un graphique de la courbe d'étalonnage. Déterminez le nombre de ppm de P dans l'échantillon d'urine et son écart-type à partir de l'équation des moindres carrés de la droite. Comparez la concentration inconnue à celle obtenue manuellement à partir de la courbe d'étalonnage.

(b) Quelle est la masse en grammes de phosphore éliminée par jour par le patient ?

(c) Quelle est la concentration en phosphate dans l'urine en mM ?

24-28. On dose couramment les nitrites par une méthode colorimétrique basée sur la réaction de Griess. À cet effet, on fait réagir l'échantillon contenant le nitrite avec du sulfanilimide et de la N-(1-naphtyl) éthylènediamine pour former une espèce colorée qui absorbe à 550 nm. En utilisant un appareil d'analyse à écoulement automatique, on a obtenu les résultats suivants pour des solutions étalons de nitrite et pour un échantillon contenant une quantité inconnue :

Concentration/µM	Absorbance à 550 nm
2,00	0,065
6,00	0,205
10,00	0,338
14,00	0,474
18,00	0,598
Inconnu	0,402

(a) Déterminez la pente, l'ordonnée à l'origine et l'écart-type de la courbe d'étalonnage.
(b) Construisez un graphique de la courbe d'étalonnage.
(c) Déterminez la concentration en nitrite dans l'échantillon et son écart-type.

24-29. La constante d'équilibre de la réaction

$$2\ CrO_4^{2-} + 2\ H^+ \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-} + H_2O$$

vaut $4{,}2 \cdot 10^{14}$. Les coefficients d'absorption molaires des deux espèces principales dans une solution de $K_2Cr_2O_7$ valent

λ/nm	$\varepsilon_1(CrO_4^{2-})$	$\varepsilon_2(Cr_2O_7^{2-})$
345	$1{,}84 \cdot 10^3$	$10{,}7 \cdot 10^2$
370	$4{,}81 \cdot 10^3$	$7{,}28 \cdot 10^2$
400	$1{,}88 \cdot 10^3$	$1{,}89 \cdot 10^2$

Quatre solutions ont été préparées en dissolvant $4{,}00 \cdot 10^{-4}$, $3{,}00 \cdot 10^{-4}$, $2{,}00 \cdot 10^{-4}$ et $1{,}00 \cdot 10^{-4}$ mol de $K_2Cr_2O_7$ dans l'eau et en diluant jusqu'à 1,00 L avec un tampon à pH 5,60. Calculez les valeurs théoriques de l'absorbance (cellules de 1,00 cm) pour chacune des solutions et tracez le graphique de ces données pour (a) 345 nm ; (b) 370 nm ; (c) 400 nm.

24-30. **Problème-défi.** Le NIST gère une base de données des spectres des éléments sur *http://physlab2.nist.gov/pml/data/asd_contents.cfm*. On a obtenu de cette base de données les niveaux d'énergie suivants pour le lithium neutre :

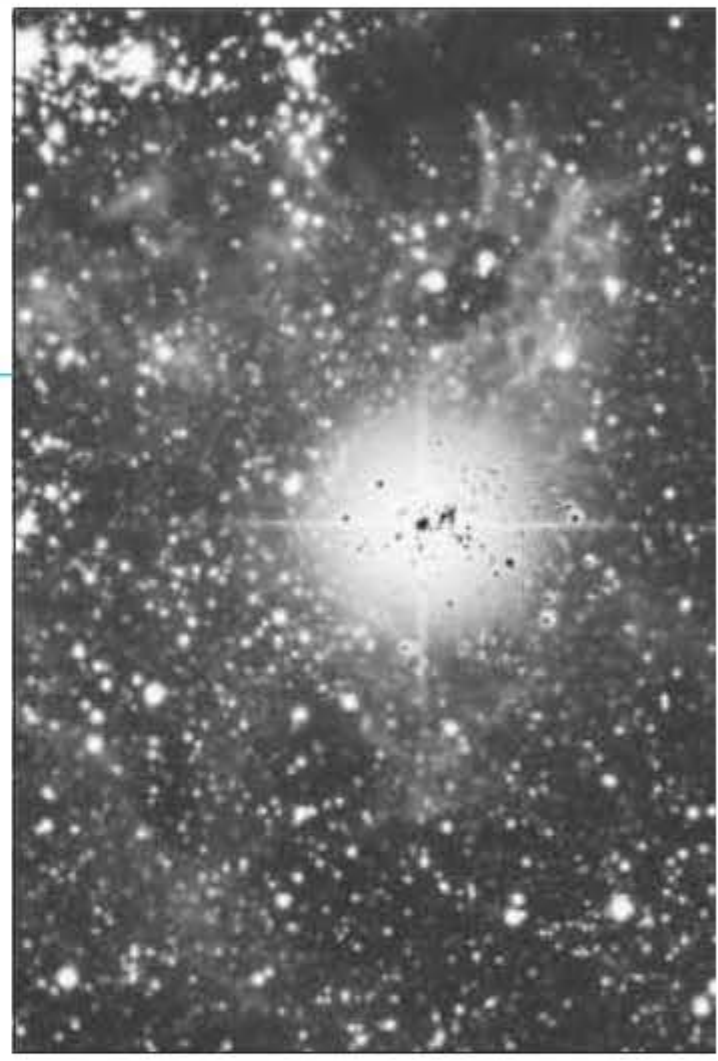
Configuration électronique	Niveau/eV
$1s^2 2s^1$	0,00000
$1s^2 2p^1$	1,847818
	1,847860
$1s^2 3s^1$	3,373129
$1s^2 3p^1$	3,834258
	3,834258
$1s^2 3d^1$	3,878607
	3,878612
$1s^2 4s^1$	4,340942
$1s^2 4p^1$	4,521648
	4,521648
$1s^2 4d^1$	4,540720
	4,540723

(a) Construisez un diagramme partiel de niveaux d'énergie semblable à celui de la figure 24-20. Notez le niveau d'énergie correspondant à chaque orbitale.
(b) Allez sur le site web du NIST et cliquez sur *Physical Reference Data*. Localisez et cliquez sur le lien avec *Atomic Spectral Database* et cliquez sur l'icône des *Lines* (raies). Utilisez le formulaire pour retrouver les raies spectrales du Li I entre 300 et 700 nm, y compris l'information sur le niveau d'énergie. Notez que ces tables contiennent la longueur d'onde, l'intensité relative et les changements de configuration électronique pour les transitions à l'origine de chaque raie. Ajoutez des lignes de connexion au diagramme partiel de niveaux d'énergie obtenu en (a) pour illustrer les transitions et notez sur chaque ligne la longueur d'onde de l'émission. Quelles transitions de votre diagramme sont des doublets ?
(c) Utilisez les données d'intensité en fonction de la longueur d'onde trouvées en (b) pour esquisser un spectre d'émission du lithium. Si vous placez un échantillon de $LiNO_3$ dans une flamme, de quelle couleur sera la flamme ?
(d) Décrivez comment le spectre de flamme d'un composé ionique de lithium tel que le $LiNO_3$ montre le spectre d'atomes neutres de lithium.
(e) Il semble ne pas y avoir de raie d'émission pour le lithium entre 544 nm et 610 nm. Pourquoi ?
(f) Décrivez comment on pourrait utiliser l'information obtenue dans ce problème pour détecter la présence de lithium dans l'urine. Comment doseriez-vous quantitativement le lithium ?

CHAPITRE 25

Les appareils de spectrométrie optique

L'étoile brillante au centre de la photo est Supernova 1987a, la première supernova visible à l'œil nu observée en plus de 400 ans. Les points noirs sur l'image de l'étoile ont été obtenus en superposant le négatif d'une photo prise 2 ans avant que la supernova n'apparaisse. La supernova s'accompagna d'une émission inhabituelle de neutrinos qui fut détectée par un équipement sous le lac Érié et un autre semblable au Japon. Dans l'Ohio, le détecteur souterrain Irvine-Michigan-Brookhaven récemment rénové, constitué d'un volume de 6800 m^3 d'eau entouré de 2048 tubes photomultiplicateurs de grande taille et de haute sensibilité, est installé dans une mine de sel sous le lac Érié. Lorsque au moins 20 des photomultiplicateurs détectent une impulsion de rayonnement Cherenkov bleu provenant de l'impact des neutrinos avec les molécules d'eau du détecteur dans une fenêtre de temps de 55 ns, on estime qu'on a détecté un neutrino. Ce détecteur, et d'autres comme lui, furent construits dans le but de détecter la dégradation spontanée de protons dans les molécules d'eau. Ces expériences sont à très long terme, et les données du détecteur sont enregistrées en continu. Par conséquent, on a programmé le détecteur pour suivre l'émission de neutrinos par Supernova 1987a. Le photomultiplicateur est l'un des détecteurs de rayonnement décrits dans ce chapitre.



© Australian Astronomical Observatory/Photograph by David Malin from AAT plates

Les composantes de base des appareils analytiques utilisés en spectroscopie d'absorption, d'émission et de fluorescence sont remarquablement semblables en ce qui concerne leur principe et leur conception d'ensemble, qu'ils soient destinés à l'ultraviolet (UV), au visible ou à l'infrarouge (IR). En raison de leurs similitudes, ces appareils sont souvent appelés des ***appareils optiques*** *bien que l'œil humain ne soit sensible qu'au rayonnement visible. Dans ce chapitre, on examine d'abord les caractéristiques des composantes communes à tous ces appareils optiques. On considère ensuite les caractéristiques d'appareils conçus pour la spectroscopie d'absorption UV, visible et IR.*

On appelle parfois « région optique » la partie du spectre UV/visible et IR. Bien que le nerf optique ne soit sensible qu'au rayonnement visible, on a inclus les autres régions parce que les lentilles, les miroirs, les prismes et les réseaux sont semblables et fonctionnent de manière comparable. C'est pourquoi on appelle souvent **spectroscopie optique** la spectroscopie dans les régions UV/visible et IR.

25A LES COMPOSANTES DE L'APPAREIL

La plupart des appareils de spectroscopie utilisés dans les régions UV/visible et IR sont constitués de cinq parties : (1) une source stable d'énergie rayonnante, (2) un sélecteur de longueur d'onde qui permet d'isoler un domaine limité du spectre, (3) un ou plusieurs récipients destinés à l'échantillon, (4) un détecteur de rayonnement qui transforme l'énergie rayonnante en un signal électrique mesurable et (5) un dispositif de traitement et d'affichage du signal, en général un dispositif électronique, et dans les appareils récents, un ordinateur. La **figure 25-1** montre les trois configurations de ces parties pour effectuer des mesures spectroscopiques. Comme on le voit sur la figure, les parties (3), (4) et (5) ont la même configuration pour chaque type de mesure.

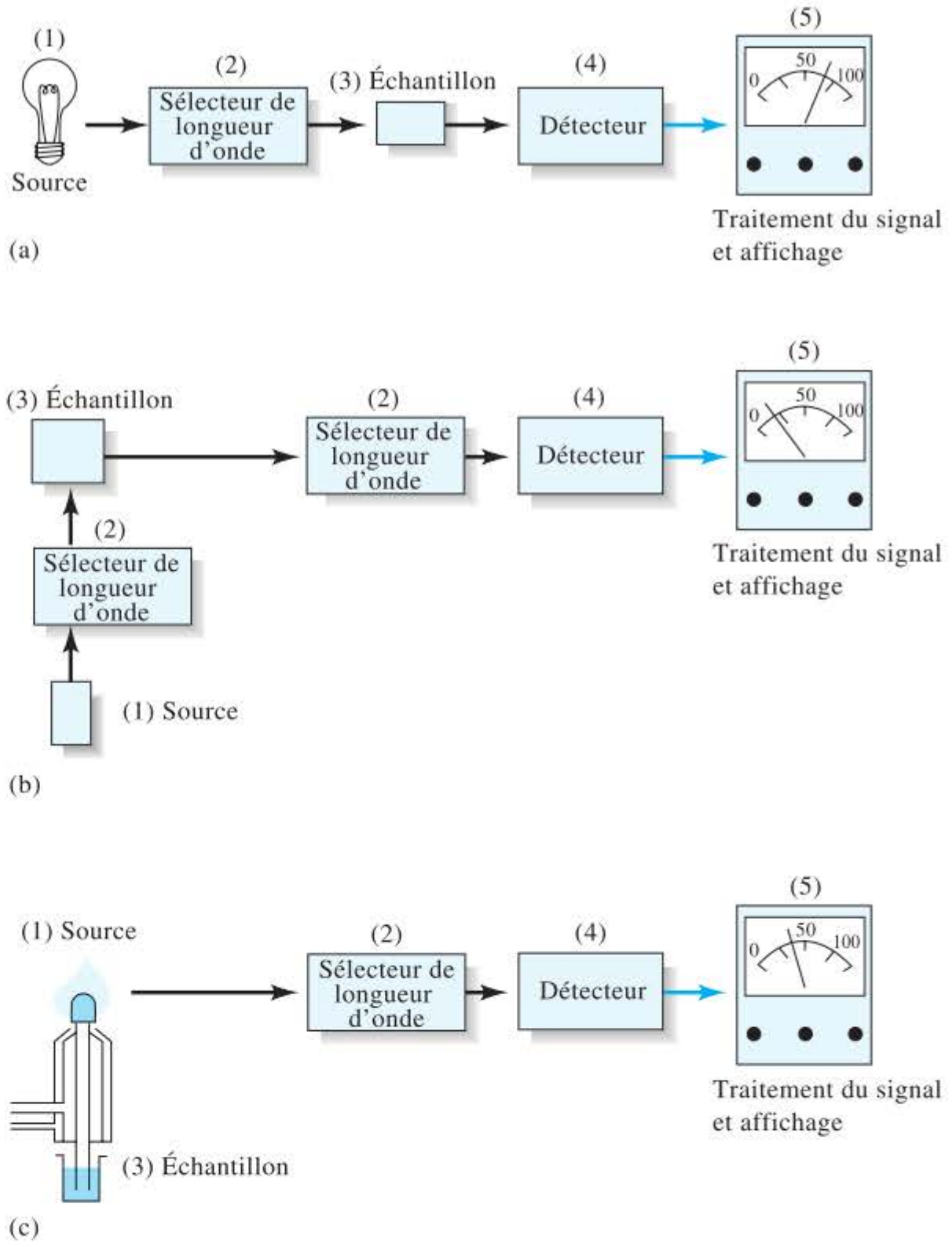


Figure 25-1 Composantes de divers types d'appareils pour la spectroscopie optique. En (a), dispositif pour les mesures d'absorption. Notez que le rayonnement de la source à la longueur d'onde choisie est envoyé à travers l'échantillon et que le rayonnement transmis est mesuré par l'unité détecteur/traitement du signal/affichage. Dans certains appareils, les positions de l'échantillon et du sélecteur de longueur d'onde sont inversées. En (b), configuration pour les mesures de fluorescence. Dans ce cas, on a besoin de deux sélecteurs de longueur d'onde pour sélectionner les longueurs d'onde d'excitation et d'émission. Le rayonnement source choisi est incident sur l'échantillon et le rayonnement émis est mesuré, généralement à angle droit pour éviter la diffusion. En (c), configuration pour la spectroscopie d'émission. Dans ce cas, une source d'énergie thermique, comme une flamme ou un plasma, produit une vapeur d'analyte qui émet un rayonnement isolé par le sélecteur de longueur d'onde et converti en signal électrique par le détecteur.

Les deux premiers dispositifs, pour la spectroscopie d'absorption et de fluorescence, nécessitent une source externe de rayonnement. Dans les mesures d'absorption (voir figure 25-1a), on mesure l'atténuation du faisceau émis par la source à la longueur d'onde choisie. Dans les mesures de fluorescence (voir figure 25-1b), la source induit l'émission par l'analyte d'un rayonnement caractéristique qui est habituellement mesuré perpendiculairement au faisceau incident. Dans la spectroscopie d'émission (voir figure 25-1c), l'échantillon lui-même est l'émetteur et on n'a besoin d'aucune source de rayonnement extérieure : l'échantillon est généralement introduit dans un plasma ou dans une flamme qui fournit assez d'énergie thermique pour que l'analyte émette un rayonnement caractéristique. Les méthodes de fluorescence et d'émission sont décrites plus en détail respectivement dans les chapitres 27 et 28.

25A-1 Les matériaux optiques

Dans un appareil de spectroscopie optique, les cellules, les fenêtres, les lentilles, les miroirs et les dispositifs de sélection de la longueur d'onde doivent être transparents aux longueurs d'onde employées. La **figure 25-2** montre les domaines de longueurs d'onde utilisables pour plusieurs matériaux optiques utilisés dans les régions UV, visible et IR. Le verre ordinaire au silicate convient parfaitement pour le visible et présente le grand

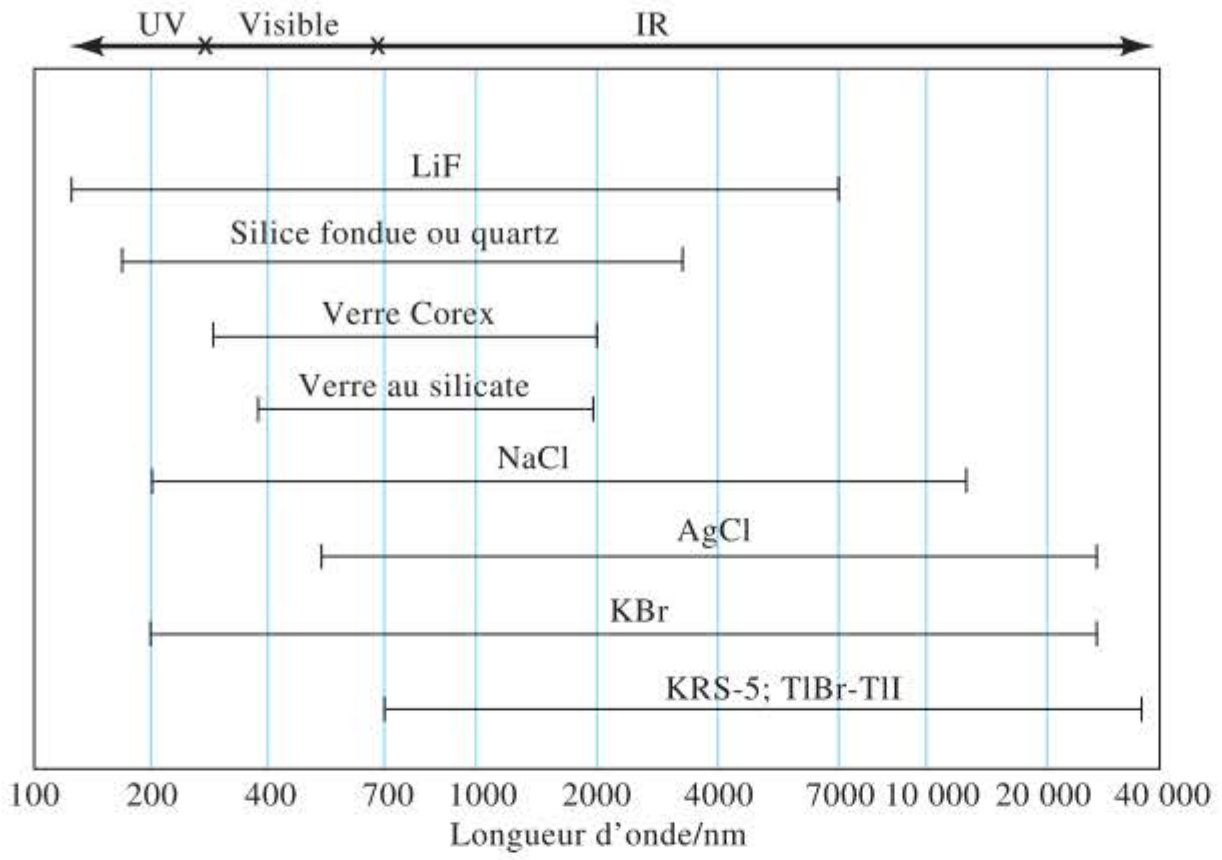


Figure 25-2 Domaines de transparence de divers matériaux optiques. Les verres habituels conviennent pour le visible, alors qu'il faut de la silice fondue ou du quartz pour l'ultraviolet (< 380 nm). Dans l'infrarouge, on emploie souvent des halogénures (KBr, NaCl, AgCl), mais ils présentent l'inconvénient de leur coût élevé et de leur sensibilité à l'humidité.

avantage d'un faible coût. Dans l'ultraviolet, le verre devient absorbant en dessous de 380 nm et doit être remplacé par la silice fondue ou le quartz. Dans l'infrarouge, le verre, le quartz et la silice fondue sont tous absorbants au-dessus de 2,5 μm. C'est pourquoi les éléments optiques pour la spectrométrie IR sont généralement en halogénures ou parfois en matériaux polymériques.

25A-2 Les sources en spectroscopie

Pour convenir aux études spectroscopiques, une source doit émettre un faisceau de rayonnement suffisamment puissant pour rendre aisées la détection et la mesure du signal, qui doit aussi rester stable pendant une durée raisonnable. En général, pour une bonne stabilité de la source, le courant électrique doit être fourni par une alimentation électrique bien stabilisée. Les sources spectroscopiques sont de deux types : des **sources continues**, qui émettent des rayonnements dont l'intensité varie progressivement avec la longueur d'onde, et des **sources à spectre de raies**, qui émettent un nombre limité de raies spectrales qui ne couvrent qu'un domaine de longueurs d'onde très limité. La **figure 25-3** illustre la différence entre ces deux sources. On peut aussi classer les sources en **sources continues**, qui émettent des rayonnements continuellement dans le temps, ou en **sources pulsées**, qui émettent des rayonnements en rafale.

Une source continue émet une large distribution de longueurs d'onde dans un domaine spectral. On appelle cette distribution un **spectre continu**. Une **source de raies** émet un nombre limité de raies spectrales étroites.

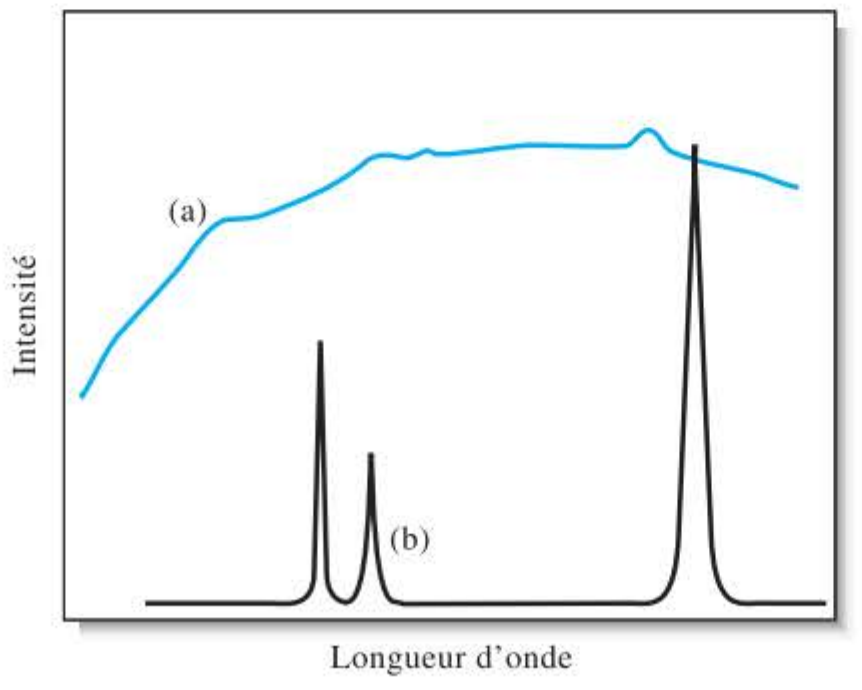
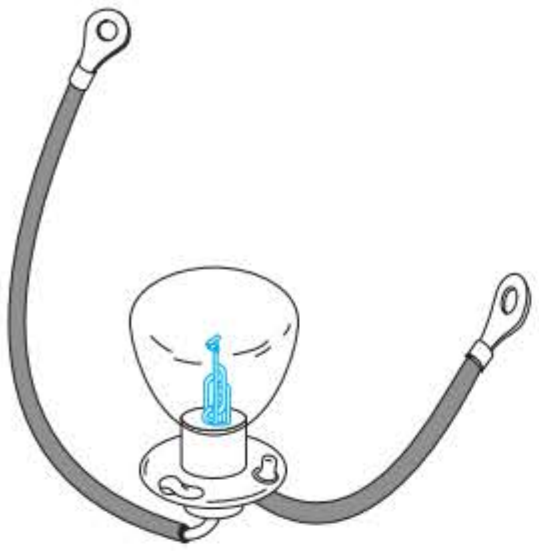
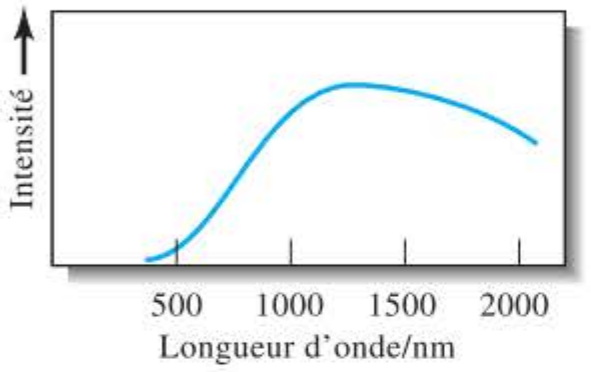


Figure 25-3 Spectres de deux types de sources spectrales. Le spectre d'une source continue (a) est beaucoup plus large qu'une source de raies (b).



(a)



(b)

Figure 25-4 (a) Une lampe à filament de tungstène du type utilisé en spectroscopie et (b) son spectre. L'intensité de la source au tungstène est généralement très faible aux longueurs d'onde plus courtes que 350 nm. Notez que son intensité atteint un maximum dans l'infrarouge proche (~ 1200 nm dans ce cas).

TABLEAU 25-1

Sources continues pour la spectroscopie optique

Source	Domaine de longueur d'onde/nm	Type de spectroscopie
Lampe à arc à xénon	250–600	Fluorescence moléculaire
Lampes à H_2 et à D_2	160–380	Absorption moléculaire UV
Lampe tungstène/halogène	240–2500	Absorption moléculaire UV/visible/IR proche
Lampe à tungstène	350–2200	Absorption moléculaire visible/IR proche
Lampe de Nernst	400–20 000	Absorption moléculaire IR
Filament de nichrome	750–20 000	Absorption moléculaire IR
Lampe Globar	1200–40 000	Absorption moléculaire IR

Les sources continues dans le domaine ultraviolet/visible

Le **tableau 25-1** donne les sources de rayonnement continu les plus utilisées dans le domaine UV/visible. Une lampe ordinaire à filament de tungstène présente une distribution de longueurs d'onde de 320 à 2500 nm (voir **figure 25-4**). En général, la température opérationnelle de ces lampes est d'environ 2900 K, ce qui produit un rayonnement utile d'environ 320 à 2500 nm.

Les lampes tungstène-halogène, aussi appelées lampes à quartz-halogène, contiennent une petite quantité d'iode à l'intérieur de l'ampoule en quartz qui entoure le filament. Le quartz permet de chauffer le filament jusqu'à des températures d'environ 3500 K, ce qui conduit à des intensités plus élevées et étend le domaine d'utilisation de la lampe jusqu'à l'ultraviolet. La durée de vie d'une lampe tungstène-halogène est plus du double de celle d'une lampe à tungstène ordinaire parce que la vie de cette dernière est limitée par la sublimation du tungstène du filament. En présence d'iode, le tungstène vaporisé réagit pour former des molécules de WI_2 gazeux qui diffusent ensuite vers le filament chauffé où elles se décomposent, redéposent des atomes de W sur le filament et libèrent de l'iode. Ces lampes sont de plus en plus utilisées dans les appareils spectroscopiques récents en raison de leur domaine de longueur d'onde plus étendu, de leur plus grande intensité et de leur durée de vie plus longue.

On utilise le plus souvent des lampes à deutérium (et aussi à hydrogène) pour obtenir un rayonnement continu dans le domaine UV. Une lampe à deutérium est constituée d'un tube cylindrique contenant du deutérium sous pression réduite, avec une fenêtre en quartz par laquelle sort le rayonnement, comme le montre la **figure 25-5**. La lampe émet un rayonnement continu lorsque le deutérium (ou l'hydrogène) est stimulé par une charge électrique pour former une molécule excitée D_2^* (ou H_2^*). Cette espèce se dissocie ensuite en deux atomes de deutérium ou d'hydrogène et un photon ultraviolet. Les réactions pour l'hydrogène s'écrivent

$$H_2 + E_e \rightarrow H_2^* \rightarrow H' + H'' + h\nu$$

où E_e est l'énergie électrique absorbée par la molécule. L'énergie du processus total vaut

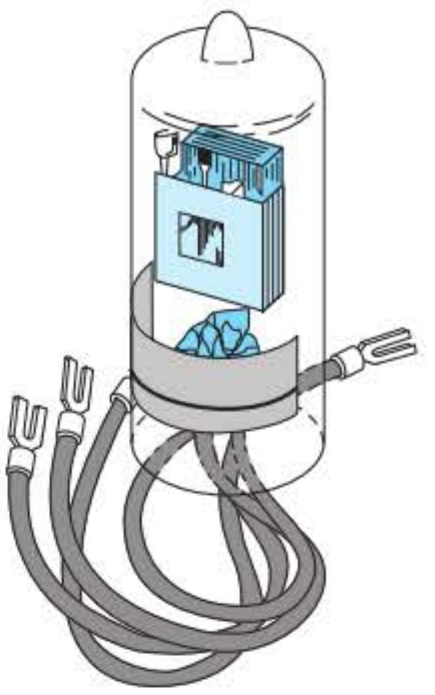
$$E_e = E_{H_2^*} = E_{H'} + E_{H''} + h\nu$$

où $E_{H_2^*}$ est l'énergie quantifiée constante de H_2^*, et $E_{H'}$ et $E_{H''}$ sont les énergies cinétiques des deux atomes d'hydrogène. La somme de ces deux termes peut varier de 0 à $E_{H_2^*}$. Dès lors, l'énergie et la fréquence du photon peuvent également varier entre ces limites. En d'autres termes, lorsque par hasard les deux énergies cinétiques sont petites, $h\nu$ est grand, et si les deux énergies cinétiques sont grandes, $h\nu$ est petit. Il en résulte que les lampes à hydrogène émettent un spectre parfaitement continu d'environ 160 nm jusqu'au début du visible. Actuellement, la plupart des lampes utilisées comme sources de rayonnement ultraviolet contiennent du deutérium et sont du type basse tension ; il

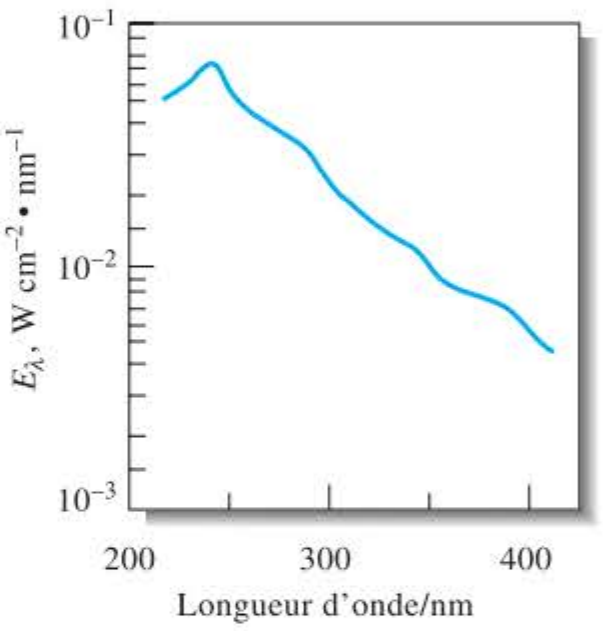
s'y forme un arc entre un filament recouvert d'oxyde, porté à haute température, et une électrode métallique (voir figure 25-5a). Le filament chauffé émet des électrons et assure un courant continu sous une tension d'environ 40 V ; il faut une alimentation stabilisée pour que l'intensité soit constante. Les lampes à deutérium et à hydrogène donnent toutes deux un spectre continu utilisable dans la région de 160 à 375 nm, comme le montre la figure 25-5b. Toutefois, on utilise la lampe à deutérium beaucoup plus que celle à hydrogène, parce que son intensité est plus grande. À des longueurs d'onde supérieures (> 360 nm), les lampes émettent des raies qui se superposent au continuum. Pour beaucoup d'utilisations, ces raies constituent un inconvénient, mais elles sont utilisées pour l'étalonnage des longueurs d'onde dans les appareils d'absorption.

Les autres sources UV/visible

En plus des sources continues présentées ci-dessus, on utilise aussi beaucoup de sources de raies dans le domaine UV/visible. Les lampes à arc de mercure basse pression sont des sources utilisées très communément comme détecteurs en chromatographie liquide. La raie dominante émise par ces sources est la raie du mercure à 253,7 nm. Les lampes à cathode creuse sont également des sources usuelles utilisées spécifiquement en spectroscopie d'absorption atomique, comme on en discute dans le chapitre 28. Les lasers (voir encadré 25-1) sont aussi utilisés dans beaucoup d'applications spectroscopiques, aussi bien à une seule longueur d'onde qu'en balayage.



(a)



(b)

Figure 25-5 (a) Une lampe à deutérium du type utilisé dans les spectrophotomètres et (b) son spectre. Notez que son intensité, proportionnelle à E_λ, atteint un maximum à ~ 225 nm. En général, les appareils passent du deutérium au tungstène à ~ 350 nm.

ENCADRÉ 25-1

Sources à laser : la lumière fantastique

On utilise des lasers comme sources dans certains cas de spectroscopie analytique. Pour comprendre le fonctionnement d'un laser, on considère un ensemble d'atomes ou de molécules interagissant avec une onde électromagnétique. Pour simplifier, on suppose que les atomes et les molécules ont deux niveaux d'énergie : un niveau supérieur 2 d'énergie E_2 et un niveau inférieur 1 d'énergie E_1. Si l'onde électromagnétique a une fréquence correspondant à la différence d'énergie entre ces deux niveaux, les espèces excitées se trouvant au niveau 2 peuvent être stimulées pour émettre un rayonnement de même fréquence et de même phase que l'onde électromagnétique initiale. Chaque **émission stimulée** génère un photon, alors que chaque absorption enlève un photon. Le nombre de photons par seconde, appelé le **flux radiatif** Φ, varie avec la distance lorsque le rayonnement interagit avec l'ensemble d'atomes ou de molécules. La variation de flux, $d\Phi$, est proportionnelle au flux lui-même, à la différence de population des niveaux, $n_2 - n_1$, et à la longueur du trajet d'interaction, dz, selon

$$d\Phi = k\Phi(n_2 - n_1)\, dz$$

où k est un facteur constant lié au coefficient d'absorption des espèces absorbantes. Si le niveau supérieur est plus peuplé que le niveau inférieur, il y aura un gain net de flux et le système se comportera comme un amplificateur. Si $n_2 > n_1$, on dit que le milieu atomique ou moléculaire est un **milieu actif** et qu'il a subi une **inversion de population.** L'amplificateur résultant est appelé **laser**, qui est un acronyme de ***l**ight **a**mplification by **s**timulated **e**mission of **r**adiation,* soit amplification de lumière par émission stimulée de rayonnement.

On peut transformer l'amplificateur optique en oscillateur en plaçant le milieu actif à l'intérieur d'une cavité résonante constituée de deux miroirs, comme le montre la **figure 25E-1**. Lorsque le gain du milieu actif est égal aux pertes dans le système, l'oscillation du laser commence.

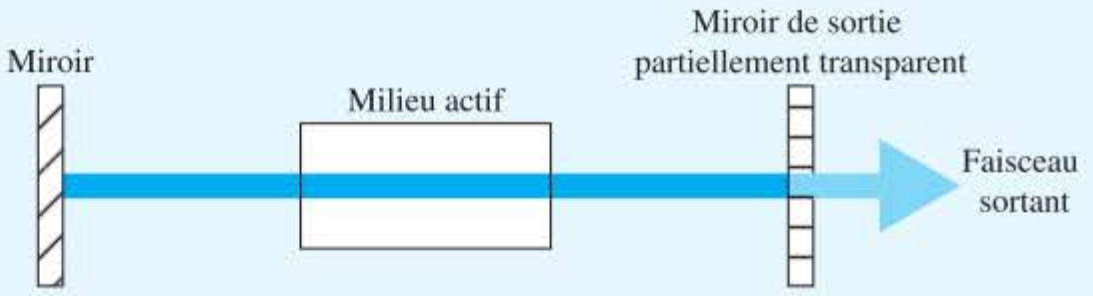


Figure 25E-1 Cavité du laser. L'onde électromagnétique effectue des allers-retours entre les miroirs, et l'onde est amplifiée à chaque passage. Le miroir de sortie est partiellement transparent pour permettre à une fraction du faisceau de sortir de la cavité.

On atteint souvent l'inversion de population à l'aide d'un système atomique ou moléculaire à plusieurs niveaux au sein duquel le processus d'excitation, appelé **pompage**, est réalisé par des moyens électriques, des méthodes optiques ou des réactions chimiques. Dans certains cas, l'inversion de population peut être maintenue afin de produire un faisceau sortant d'**onde continue** (*continuous wave CW*) qui est continu en fonction du temps. Dans d'autres cas, l'effet laser s'interrompt, de sorte que le laser travaille en **mode pulsé** pour produire un train d'impulsions répétées ou une action à un seul coup.[1]

Il existe beaucoup de types de lasers. Les premiers étaient des **lasers à état solide** dont le milieu actif était un cristal de rubis. En plus des lasers à rubis, il y a beaucoup d'autres lasers à état solide. Un matériau très utilisé contient une faible concentration de Nd^{3+} intégrée dans une matrice yttrium-aluminium-grenat (YAG). Le matériau actif est en forme de barreau et pompé optiquement par éclairage flash, comme l'illustre la **figure 25E-2a**. La **figure 25E-2b** montre les transitions de pompage impliquées. Le laser Nd:YAG génère des impulsions de l'ordre de la nanoseconde avec une très grande puissance de sortie à une longueur d'onde de 1,06 μm. Le laser Nd:YAG est très largement utilisé comme source de pompage pour les lasers à colorant accordables.

Plusieurs autres terres rares telles que ytterbium, holmium et erbium, sont également employées comme dopants dans les lasers à état solide. On utilise aussi le saphir dopé au titane (Ti:saphir) pour construire un laser infrarouge accordable. Quelques modèles émettent des impulsions ultracourtes de très grande puissance de sortie.

Le laser hélium-néon (He-Ne) est un **laser à gaz** très courant qui fonctionne en mode continu. Il est largement utilisé pour l'alignement optique et comme source dans certains types de spectroscopie. Le laser à azote est basé sur une transition de la molécule d'azote à 337,1 nm. C'est un laser pulsé qui ne nécessite qu'une impulsion électrique très brève pour pomper les transitions adéquates. Le laser à N_2 est aussi très populaire pour le pompage de lasers à colorant accordables, comme on en discute plus loin. Les **lasers excimers** (*excited dimer or trimer*, dimère ou trimère excité) font partie des lasers à gaz les plus récents. Les lasers excimers à halogénure de gaz noble ont été utilisés la première fois en 1975. Dans un type courant, un mélange gazeux de Ar, F_2 et He produit des excimers ArF lorsqu'on le soumet à une décharge électrique. Le laser excimer est une source UV importante pour des études photochimiques, pour des applications de fluorescence et pour le pompage de lasers à colorant accordables.

Un **état singulet** est un état électronique d'une molécule dans laquelle tous les spins électroniques sont appariés.

Les **lasers à colorant** sont des lasers à liquide contenant un colorant fluorescent tel qu'une rhodamine, une coumarine ou une fluorescéine. Ils ont été conçus pour émettre à des longueurs d'onde allant de la région IR à la région UV. Le fonctionnement laser se produit essentiellement entre le premier **état singulet** excité et l'état fondamental. On peut pomper les lasers par des lampes flash ou par un autre laser, comme ceux que l'on vient de voir. L'effet laser peut être maintenu sur une plage continue de longueurs d'onde de l'ordre de 40 à 50 nm. Grâce à la large bande sur laquelle se produit l'effet laser,

[1] Pour plus d'informations, voir J. D. Ingle et S. R. Crouch, *Spectrochemical Analysis*, Upper Saddle River, NJ : Prentice Hall, 1988.

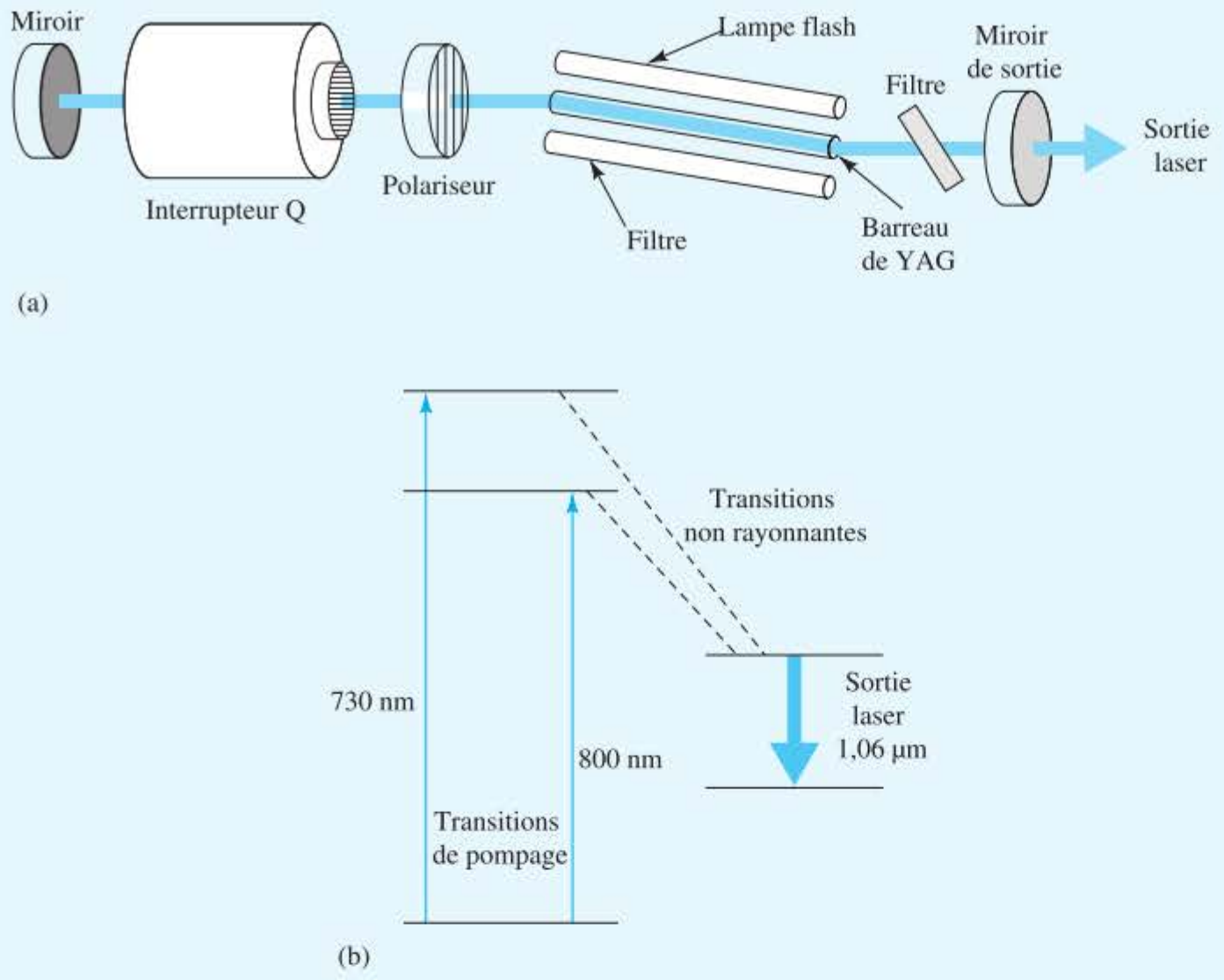


Figure 25E-2 Schéma d'un laser Nd:YAG (a) et des niveaux d'énergie (b). Les transitions de pompage se trouvent dans la région rouge du spectre et la sortie du laser est dans l'infrarouge proche. Le laser est pompé par lampe flash. La région située entre les deux miroirs est la cavité du laser.

on peut rendre le laser à colorant accordable en insérant une grille, un filtre, un prisme ou un élément interféromètrique dans la cavité. Les lasers accordables à colorant sont très utiles pour la spectroscopie à fluorescence moléculaire et beaucoup d'autres applications.

Les lasers **à semi-conducteur**, ou **lasers à diode**, réalisent une inversion de population entre la bande de conduction et la bande de **valence** d'une diode à jonction *pn*. On peut utiliser diverses compositions de matériaux semi-conducteurs pour obtenir différentes longueurs d'onde de sortie. On peut régler les lasers à diode sur de petits intervalles de longueurs d'onde. Ces lasers produisent des sorties dans la région IR du spectre. Ils sont très utilisés pour les lecteurs de CD et de DVD, les CD-ROM, les imprimantes laser et des applications spectroscopiques telles que la spectroscopie Raman.

Le rayonnement laser est extrêmement directionnel, spectralement pur, cohérent[2] et de grande intensité. Ces propriétés ont rendu possibles de nombreuses applications difficilement réalisables avec des sources conventionnelles. Malgré les nombreuses avancées en science et en technologie des lasers, ce n'est que récemment que les lasers sont devenus d'application routinière dans les appareils analytiques. Même à ce jour, il est difficile d'aligner et d'utiliser les lasers Nd:YAG et excimers à haute puissance.

[2]Le rayonnement cohérent est un rayonnement dans lequel les ondes sont en phase.

Les sources continues dans le domaine infrarouge

Les sources continues de rayonnement IR sont généralement des solides inertes portés à haute température. Le tableau 25-1 donne le domaine de longueurs d'onde de ces sources.

La **lampe Globar** est un bâtonnet en carbure de silicium qui émet un rayonnement infrarouge lorsqu'il est chauffé à environ 1500°C par le passage d'un courant électrique. La **lampe de Nernst** est un cylindre en oxyde de zirconium et d'yttrium qui émet un rayonnement infrarouge lorsqu'il est porté à haute température par un courant électrique. Des spirales de fil de nichrome chauffées électriquement servent également de source infrarouge.

25A-3 Les sélecteurs de longueur d'onde

Les appareils de spectroscopie pour l'UV/visible sont habituellement équipés d'un dispositif qui limite le rayonnement utilisé à une bande étroite qui est absorbée ou émise par l'analyte. Ces dispositifs améliorent considérablement la sélectivité et la sensibilité de l'appareil. En outre, lors des mesures d'absorption, comme on l'a vu dans le paragraphe 24C-2, plus les bandes de rayonnement sont étroites, plus faibles sont les écarts à la loi de Beer dus au rayonnement polychromatique. De nombreux appareils utilisent un **monochromateur** ou un **filtre** pour isoler la bande de longueur d'onde souhaitée, et seule cette bande est détectée et mesurée. D'autres ont recours à un **spectrographe** pour disperser les longueurs d'onde qui peuvent alors être détectées par un détecteur multicanal.

Les monochromateurs et les polychromateurs

Les monochromateurs ont généralement un réseau de diffraction (voir encadré 25-3) pour disperser le rayonnement en ses diverses longueurs d'onde, comme le montre

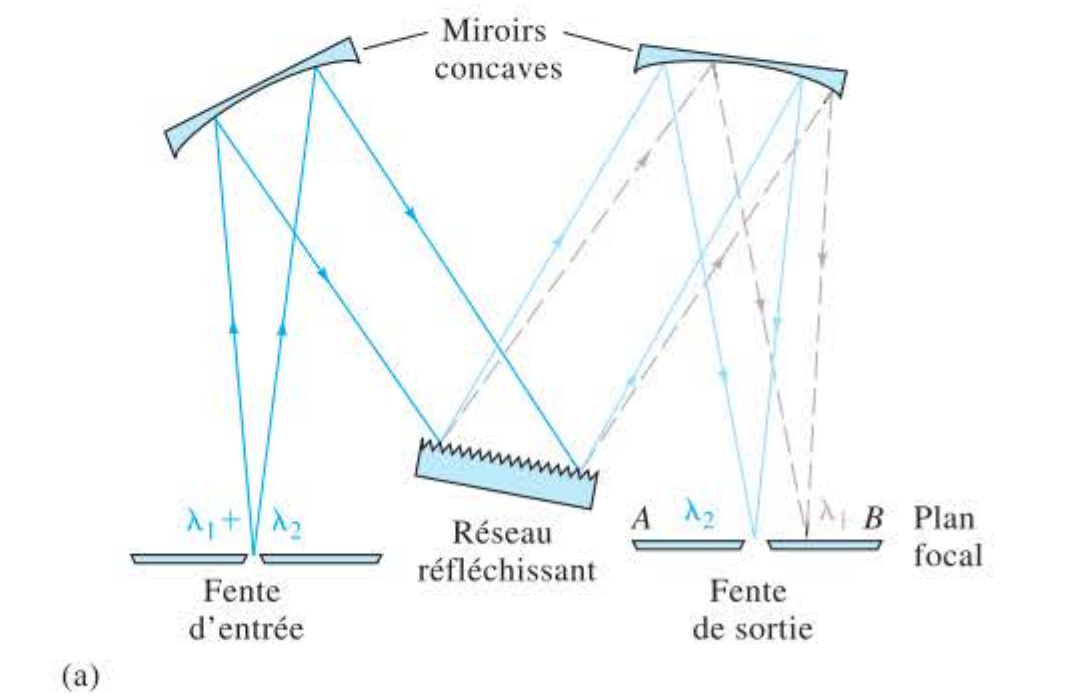


Figure 25-6 Types de monochromateurs : (a) à réseau ; (b) à prisme. Le monochromateur schématisé en (a) est du type Czerney-Turner, alors que celui qui est en (b) est du type Bunsen. Dans les deux cas, $\lambda_1 > \lambda_2$.

la **figure 25-6a**. Les premiers appareils utilisaient un prisme à cet effet, comme le montre **figure 25-6b**. Par rotation du réseau, on peut faire passer diverses longueurs d'onde à travers une fente de sortie. On peut faire varier la longueur d'onde d'un monochromateur de manière continue sur un domaine spectral considérable. Le domaine de longueur d'onde à la sortie d'un monochromateur, appelé la **largeur de bande effective** ou **bande passante**, peut être inférieur à 1 nm pour des appareils de qualité jusqu'à plus de 20 nm pour des systèmes bon marché. Étant donné la facilité avec laquelle on peut changer de longueur d'onde avec les appareils équipés d'un monochromateur, on les utilise aussi bien en balayage spectral que pour des applications à une longueur d'onde donnée. Dans un appareil équipé d'un spectrographe, les positions de l'échantillon et du sélecteur de longueurs d'onde sont inverses de la configuration montrée à la figure 25-1a. Comme le monochromateur, le spectrographe contient un réseau de diffraction pour disperser le spectre. Toutefois, le spectrographe n'a pas de fente de sortie, ce qui permet au spectre dispersé d'atteindre un détecteur multicanal. D'autres appareils utilisés en spectroscopie d'émission contiennent un dispositif, appelé un **polychromateur**, équipé de plusieurs fentes de sortie et de plusieurs détecteurs, ce qui permet de mesurer simultanément plusieurs longueurs d'onde discrètes.

Un **spectrographe** est un dispositif qui utilise un réseau pour disperser un spectre. Il est équipé d'une fente d'entrée pour définir l'aire de la source qu'il faut examiner. Une large ouverture à sa sortie permet qu'un grand domaine de longueurs d'onde atteigne un détecteur multicanaux. Un **monochromateur** est un dispositif équipé d'une fente d'entrée et d'une fente de sortie. Cette dernière est utilisée pour isoler une petite bande de longueurs d'onde. On isole une bande à la fois et, par rotation du réseau, on peut transmettre diverses bandes à la suite l'une de l'autre. Un **polychromateur** est équipé de plusieurs fentes de sortie, ce qui permet d'isoler simultanément plusieurs longueurs d'onde.

La figure 25-6a montre le schéma d'un monochromateur à réseau. Le rayonnement d'une source pénètre dans le monochromateur par une étroite ouverture rectangulaire, ou fente. Ce rayonnement est ensuite réfléchi par un miroir concave, ou collimateur, qui rend le faisceau parallèle, et atteint la surface d'un réseau réfléchissant. La dispersion angulaire résulte de la diffraction qui se produit à la surface réfléchissante. À titre d'illustration, on n'a représenté que deux longueurs d'onde du faisceau, λ_1 et λ_2, avec $\lambda_1 > \lambda_2$. Le pointillé représente le trajet du rayonnement qui a la plus grande longueur d'onde après sa réflexion par le réseau ; le trajet de la plus courte longueur d'onde est en trait plein. Notez que λ_2, le rayonnement qui a la plus courte longueur d'onde, est réfléchi par le réseau à un angle plus petit que λ_1. En d'autres termes, la **dispersion angulaire** du rayonnement se produit à la surface du réseau. Les deux longueurs d'onde sont focalisées par un autre miroir concave dans le **plan focal** du monochromateur, où se forment deux images de la fente d'entrée, une pour λ_1 et une pour λ_2. En faisant tourner le réseau, on peut focaliser l'une ou l'autre de ces images sur la fente de sortie. Si l'on place un détecteur à la fente de sortie du monochromateur représenté sur la figure 25-6a, et si l'on fait tourner le réseau pour que l'une des raies (par exemple λ_1) balaie la fente de $\lambda_1 - \delta\lambda$ à $\lambda_1 + \delta\lambda$ (où $\delta\lambda$ est une petite différence de longueur d'onde), le signal de sortie du détecteur prend la forme gaussienne représentée sur la **figure 25-7**.[3] La bande passante du monochromateur, qui est définie sur la figure, dépend de la taille et de la qualité de l'élément dispersant, des largeurs de fente et de la distance focale du monochromateur. Un monochromateur d'excellente qualité possède une bande passante de moins de quelques dixièmes de nanomètre dans l'ultraviolet/visible. La bande passante d'un monochromateur adapté à la plupart des utilisations quantitatives est d'environ 1 à 20 nm.

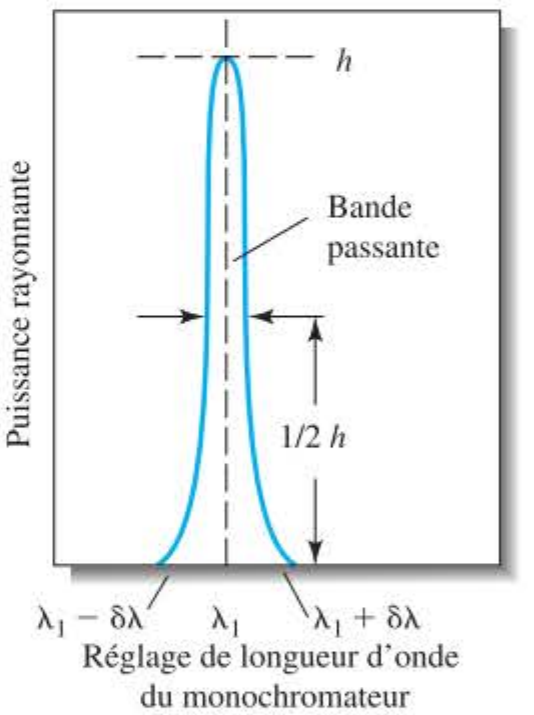


Figure 25-7 Signal d'une fente de sortie lors du balayage d'un monochromateur de $\lambda_1 - \delta\lambda$ à $\lambda_1 + \delta\lambda$.

La **bande passante** d'un sélecteur de longueur d'onde est la largeur, à mi-hauteur du pic, de la bande de rayonnement transmis, exprimée en unités de longueur d'onde.

Beaucoup de monochromateurs sont équipés de fentes réglables qui permettent de contrôler la bande passante. Une fente étroite réduit la **bande passante** mais diminue aussi la puissance du faisceau émergent. Dès lors, la bande passante minimale peut être limitée par la sensibilité du détecteur. Pour l'analyse qualitative, il faut utiliser des fentes étroites et des bandes passantes minimales si le spectre est constitué de pics étroits. Par contre, pour des mesures quantitatives, des fentes plus larges permettent d'utiliser le système de détection à plus faible amplification, ce qui permet d'améliorer la reproductibilité de la réponse.

[3] La fonction de fente est approximativement triangulaire. Divers facteurs liés à l'appareil se combinent pour obtenir la forme montrée sur la figure 25-7.

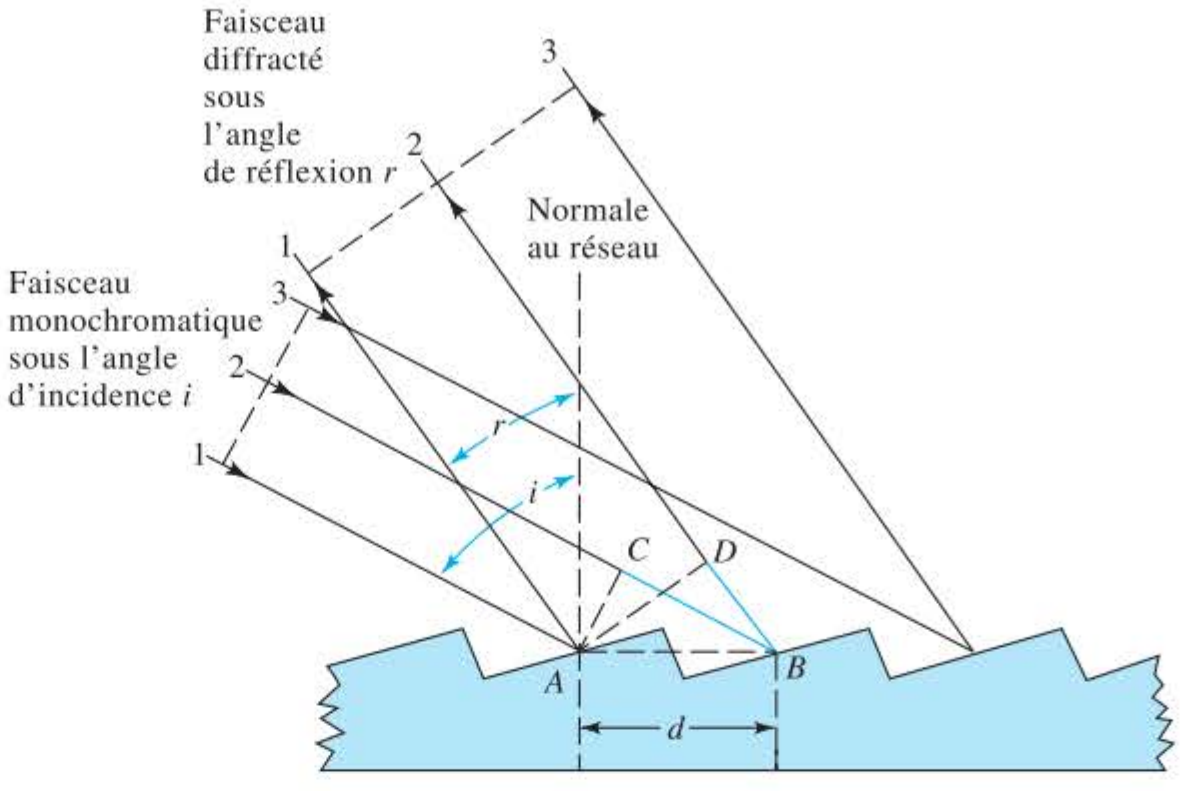


Figure 25-8 Mécanisme de diffraction d'un réseau à échelette. L'angle i par rapport à la normale au réseau est l'angle du faisceau incident, l'angle r est l'angle du faisceau réfléchi et d est la distance entre deux traits successifs.

Les réseaux

Dans les monochromateurs modernes, la plupart des réseaux sont des répliques préparées à partir d'un **réseau maître*** qui consiste en une surface dure, polie et optiquement plane sur laquelle un très grand nombre de sillons (ou traits) parallèles et très rapprochés ont été gravés à l'aide d'un outil en diamant taillé de manière appropriée. Le profil agrandi de quelques sillons est représenté sur la **figure 25-8**. Un réseau pour l'ultraviolet et le visible peut compter de 50 à 6000 traits/mm, mais le plus souvent de 1200 à 2400. La fabrication d'un bon réseau maître est longue, laborieuse et onéreuse parce que les traits doivent être de taille identique, être exactement parallèles et avoir le même espacement sur toute la longueur du réseau (3 à 10 cm). Les répliques s'obtiennent par moulage d'un réseau maître à l'aide d'une résine liquide qui, en principe, conserve parfaitement l'exactitude optique du réseau maître sur sa surface transparente. Pour rendre la surface réfléchissante, on la recouvre habituellement d'aluminium, ou parfois d'or ou de platine.

Le réseau à échelette. Un des réseaux réfléchissants les plus courants est le réseau à échelette. La figure 25-8 est un schéma de ce type de réseau qui est **gravé** de manière à présenter des faces relativement larges, où se produit la réflexion, et des faces étroites inutilisées.[4] Cette géométrie permet une diffraction de rayonnement extrêmement efficace. Sur la figure, un faisceau parallèle de rayonnement monochromatique atteint la surface du réseau sous un angle i par rapport à la normale au réseau. Le rayonnement incident consiste en trois faisceaux parallèles qui constituent le front d'onde 1, 2, 3. Le faisceau diffracté est réfléchi selon l'angle r qui dépend de la longueur d'onde du rayonnement. Dans l'encadré 25-2, on montre que l'angle de réflexion r est lié à la longueur d'onde du rayonnement incident par l'équation

$$\mathbf{n}\lambda = d(\sin i + \sin r) \qquad (25\text{-}1)$$

*N.d.tr. : en anglais : *master grating*.

[4] Le réseau à échelette s'utilise pour des ordres relativement petits, mais on utilise un **réseau à échelle** pour les ordres plus grands (> 10). Le réseau à échelle s'emploie souvent avec un second élément dispersif comme un prisme pour trier les ordres qui se superposent et fournir une dispersion croisée. Pour plus d'informations sur les réseaux à échelle et leur utilisation, voir D. A. Skoog, F. J. Holler et S. R Crouch, *Principles of Instrumental Analysis*, 6e éd., paragraphe 10A-3. Belmont, CA : Brooks/Cole, 2007 ; J. D. Ingle Jr et S. R Crouch, *Spectrochemical Analysis*, paragraphe 3-5. Englewood Cliffs, NJ : Prentice Hall, 1988.

Selon l'équation 25-1, il existe plusieurs valeurs de λ pour un angle de diffraction r donné. Dès lors, si l'on trouve une raie de premier ordre ($\mathbf{n} = 1$) de 900 nm à l'angle r, des raies de deuxième ordre (450 nm) et de troisième ordre (300 nm) apparaissent également à cet angle. Habituellement, la raie de premier ordre est la plus intense, et il est possible de concevoir des réseaux qui concentrent au moins 90% de l'énergie incidente dans cet ordre. On peut généralement se débarrasser des raies d'ordre supérieur à l'aide de filtres. Par exemple, le verre, qui absorbe tout rayonnement en dessous de 350 nm, élimine les spectres d'ordre supérieur associés au rayonnement de premier ordre dans la plus grande partie du visible.

ENCADRÉ 25-2

Établissement de l'équation 25-1

Sur la figure 25-8, les rayonnements monochromatiques parallèles 1 et 2 atteignent deux des faces larges sous un angle d'incidence i par rapport à la normale au réseau. L'interférence constructive maximale se produit à l'angle de réflexion r. Le faisceau 2 parcourt une distance plus grande que le faisceau 1 ; cette différence est égale à $\overline{CB} + \overline{BD}$. Pour avoir une interférence constructive, cette différence doit être égale à $\mathbf{n}\lambda$:

$$\mathbf{n}\lambda = \overline{CB} + \overline{BD}$$

où **n** est un petit nombre entier, appelé l'**ordre de diffraction**. Notez toutefois que l'angle CAB est égal à l'angle i et que l'angle DAB est identique à l'angle r. Dès lors, d'après la trigonométrie,

$$\overline{CB} = d \sin i$$

où d est la distance entre les surfaces réfléchissantes. On voit également que

$$\overline{BD} = d \sin r$$

En combinant les deux dernières expressions avec la première, on obtient l'équation 25-1, soit

$$\mathbf{n}\lambda = d\,(\sin i + \sin r)$$

Notez que, lorsque la diffraction se produit à gauche de la normale au réseau, les valeurs de **n** sont positives, et quand la diffraction se produit à droite de la normale au réseau, **n** est négatif. Donc, $\mathbf{n} = \pm 1, \pm 2, \pm 3$, et ainsi de suite.

Un des principaux avantages d'un monochromateur muni d'un réseau à échelette est que, contrairement à un monochromateur à prisme, la dispersion du rayonnement dans le plan focal du monochromateur est pratiquement linéaire. La figure 25-9 illustre cette propriété qui simplifie énormément la conception des monochromateurs.

Les réseaux concaves. On peut former des réseaux sur une surface concave pratiquement de la même manière que sur une surface plane. Un réseau concave permet de concevoir un monochromateur sans autre miroir (ni lentille) collimateur ou focalisant parce que la surface concave peut à la fois disperser le rayonnement et le focaliser sur la fente de sortie. Les monochromateurs contenant un réseau concave sont économiques et la réduction du nombre de surfaces optiques augmente leur rendement énergétique.

EXEMPLE 25-1

Un réseau à échelette contenant 1450 traits par millimètre est éclairé par un rayonnement polychromatique sous un angle d'incidence de 48 degrés par rapport à la normale au réseau. Calculez les longueurs d'onde du rayonnement qui apparaît à un angle de réflexion de + 20, + 10 et 0 degrés (angle r, figure 25-8).

Solution

Pour obtenir la valeur de d dans l'équation 25-1, on écrit

$$d = \frac{1\ \cancel{\text{mm}}}{1450\ \text{traits}} \times 10^6\ \frac{\text{nm}}{\cancel{\text{mm}}} = 689,7\ \frac{\text{nm}}{\text{trait}}$$

Lorsque r sur la figure 25-8 vaut + 20 degrés, on peut trouver λ à l'aide de l'équation 25-1 :

$$\lambda = \frac{689,7}{\mathbf{n}}(\sin 48° + \sin 20°) = \frac{748,4}{\mathbf{n}}\ \text{nm}$$

et les longueurs d'onde pour les réflexions de premier, deuxième et troisième ordres sont respectivement égales à 748, 374 et 249 nm. Des calculs analogues, montrés dans le tableau suivant, révèlent que la longueur d'onde de deuxième ordre est la moitié de celle de premier ordre, la longueur d'onde de troisième ordre est le tiers de celle de premier ordre, etc.

	Longueur d'onde/nm		
r/deg	n = 1	n = 2	n = 3
20	748	374	249
10	632	316	211
0	513	256	171

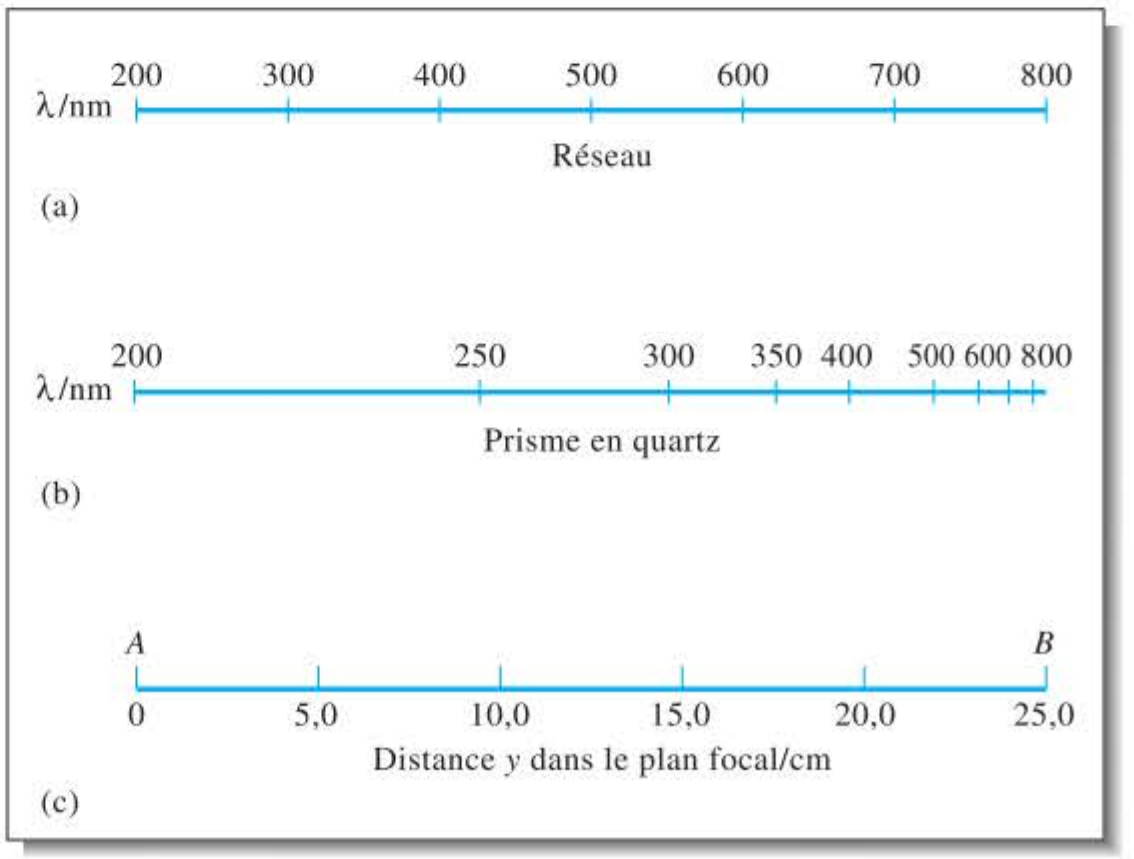


Figure 25-9 Dispersion du rayonnement dans le plan focal AB pour (a) un prisme et (b) un réseau à échelette. Les positions de A et B sur l'échelle (c) sont celles indiquées sur la figure 25-6.

Les réseaux holographiques.[5] L'émergence de la technologie laser a conduit à une nouvelle technique optique (plutôt que mécanique) pour former des réseaux sur des surfaces de verre planes ou concaves. Les réseaux holographiques produits de cette manière sont de plus en plus utilisés dans les instruments optiques récents, même parmi les moins coûteux. Comme les réseaux holographiques ne sont pas sujets aux erreurs mécaniques de gravure, ils présentent une meilleure qualité en ce qui concerne la forme et les dimensions des raies et permettent d'obtenir des spectres contenant moins de lumière parasite et de fantômes (images doubles). Les répliques des réseaux holographiques ne peuvent pratiquement être distinguées du réseau maître.[6] L'encadré 25-3 décrit les procédés de fabrication de réseau, tant mécanique que holographique.

ENCADRÉ 25-3

Fabrication des réseaux gravés et holographiques

On peut effectuer la dispersion d'un rayonnement UV/visible en dirigeant un faisceau polychromatique à travers un **réseau à transmission** ou sur la surface d'un **réseau réfléchissant,** ce dernier étant de loin le plus utilisé. La plupart des réseaux utilisés dans les monochromateurs sont des **répliques** fabriquées à partir d'un **réseau maître** constitué d'un grand nombre de sillons (ou traits) parallèles très proches, gravés à l'aide d'un outil en diamant sur une surface dure, polie et optiquement plane. Pour la région UV/visible, un réseau peut compter de 50 à 6000 traits/mm, le plus souvent de 1200 à 2400. Les réseaux maîtres sont gravés par un outil en diamant qui est piloté par un moteur. La fabrication d'un bon réseau maître est laborieuse, longue et onéreuse, parce que les traits doivent être de taille identique, exactement parallèles et répartis également sur toute la longueur du réseau, de l'ordre de 3 à 10 cm. En raison de ces difficultés, on fabrique peu de réseaux maîtres.

L'ère moderne des réseaux remonte aux années 1880, lorsque Rowland construisit une machine capable de graver des réseaux allant jusqu'à 15 cm de large et comptant plus de 100 000 traits. La figure 25E-3 montre une représentation simplifiée de la machine de Rowland, où une vis de haute précision déplace le support à graver, alors qu'un stylet en diamant grave les fins traits parallèles. Imaginez de graver à la main 100 000 traits sur un support de 15 cm de large ! Le moteur avait besoin d'environ 5 heures pour chauffer jusqu'à atteindre une température quasi constante. Ensuite, il fallait environ 15 heures supplémentaires pour obtenir une couche uniforme de lubrifiant sur la surface. C'est seulement après cela que l'on abaissait le diamant pour commencer la gravure. Il fallait près d'une semaine pour graver de grands réseaux.

NYPL/Science Source/Getty Images

Henry A. Rowland (1848-1901) était un physicien américain qui fut le premier président de la *American Physical Society*. Il fut aussi le premier chairman du Département de Physique de la *Johns Hopkins University*. Bien qu'il ait effectué des travaux exceptionnels dans plusieurs domaines en électricité et en magnétisme, il est surtout connu pour avoir développé des méthodes de production de réseaux de diffraction de haute qualité.

[5] Voir J. Flamand, A. Grillo et G. Hayat, *Amer. Lab.*, **1975**, *7* (5), 47 ; J. M. Lerner, et al., *Proc. Photo-Opt. Instrum. Eng.*, **1980**, *240*, 72, 82.

[6] I. R. Altelmose, *J. Chem. Educ.*, **1986**, *63*, A216, **DOI**: 10.1021/ed063pA216.

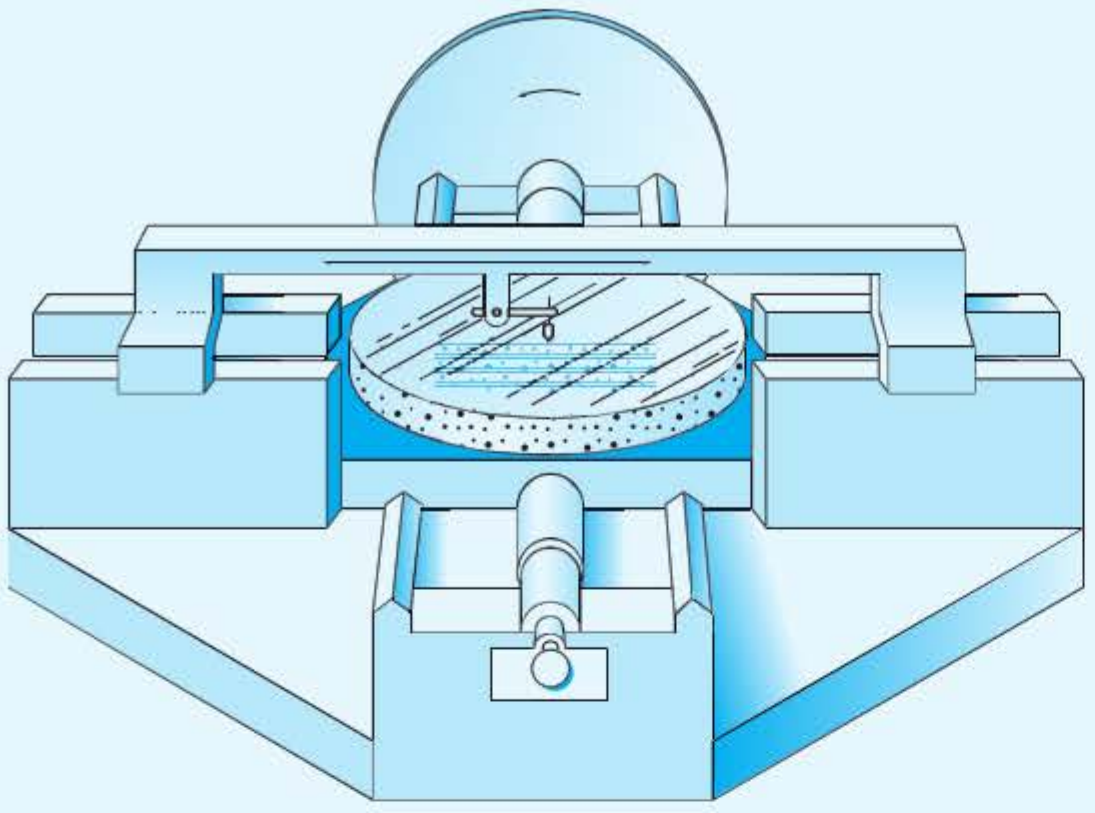


Figure 25E-3 Diagramme simplifié de la machine à graver de Rowland. Une seule vis de précision déplace le support à graver. Une pointe en diamant se déplace ensuite le long du réseau, qui est gravé sur une surface de miroir concave. Des machines de ce type servirent de modèles pour de nombreux dispositifs de gravure construits depuis l'époque de Rowland. Les machines à graver figurent parmi les dispositifs mécaniques macroscopiques les plus sensibles et les plus précis jamais construits. Les réseaux obtenus ont joué un rôle essentiel dans beaucoup d'avancées importantes en sciences au cours du siècle passé.

Strong apporta deux améliorations importantes dans les années 1930. La plus significative fut le dépôt sous vide d'aluminium sur des supports de verre. La fine couche d'aluminium présentait une surface beaucoup plus lisse et réduisait l'usure de l'outil en diamant. La seconde amélioration de Strong fut d'imprimer le mouvement de va-et-vient au support à graver plutôt qu'à l'outil en diamant.

De nos jours, les machines à graver utilisent un contrôle interférométrique (voir encadré 25-7) de la gravure. Actuellement, il y a dans le monde moins de 50 machines à graver en fonctionnement. Même si elles étaient utilisées 24 heures sur 24, elles ne suffiraient pas à satisfaire la demande en réseaux. Heureusement, la technologie moderne des couches minces et des résines a rendu possible la production de répliques de réseaux de très grande qualité. Les répliques sont fabriquées à partir du réseau original par dépôt sous vide d'aluminium sur un réseau original. La couche d'aluminium est ensuite recouverte d'un matériau de type époxy. Le matériau est alors polymérisé, et la réplique est séparée de la matrice. Les répliques actuelles sont meilleures que les réseaux maîtres fabriqués jadis.

Une autre manière de préparer des réseaux résulte de la technologie laser. On prépare ces **réseaux holographiques** en recouvrant une plaque de verre d'un matériau photosensible que l'on bombarde ensuite par les faisceaux de deux lasers identiques. Les franges d'interférence (voir encadré 25-7) résultant des deux faisceaux sensibilisent ce matériau, ce qui forme des aires qui peuvent être dissoutes, formant ainsi une surface striée sur laquelle on dépose de l'aluminium sous vide pour réaliser un réseau réfléchissant. L'espacement entre les rainures peut être modifié en changeant l'angle entre les deux faisceaux lasers. De cette manière, on peut fabriquer des réseaux pratiquement parfaits ayant jusqu'à 6000 traits/mm à un coût relativement faible. Les réseaux holographiques ne sont pas tout à fait aussi efficaces que les réseaux gravés en termes de rendement lumineux ; toutefois, ils peuvent éliminer des raies parasites, appelées **fantômes**, et réduire la lumière diffusée qui résulte des erreurs de gravure.

Les filtres

Les filtres absorbent tout le spectre d'une source continue à l'exception d'une bande limitée de rayonnement. Comme le montre la **figure 25-10**, on utilise deux types de filtres en spectroscopie : les **filtres interférentiels** et les **filtres d'absorption**. Les filtres interférentiels s'utilisent surtout pour les mesures d'absorption et transmettent généralement à leur longueur d'onde nominale une fraction de rayonnement nettement supérieure aux filtres d'absorption.

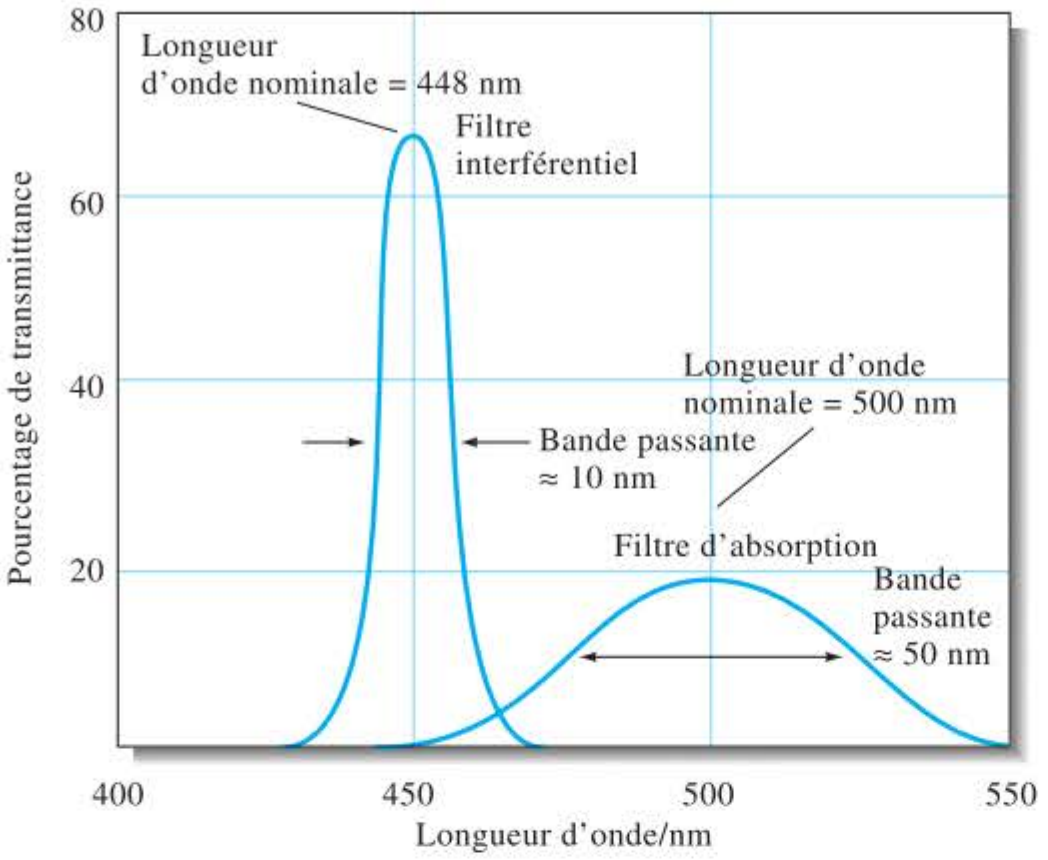
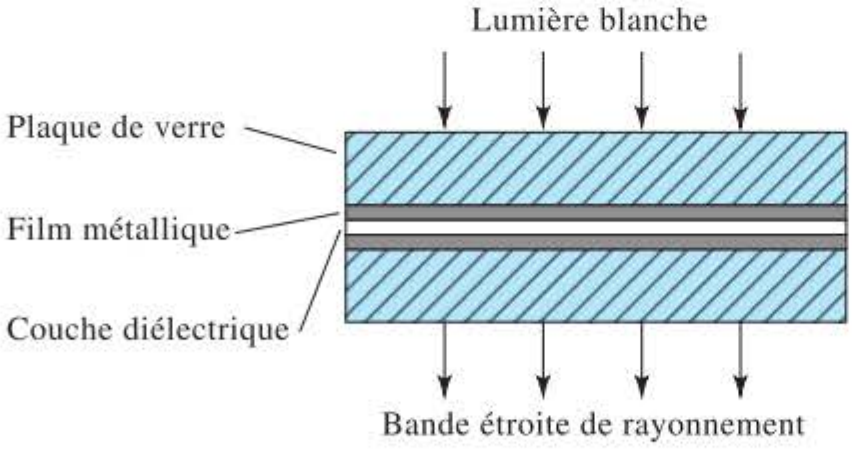


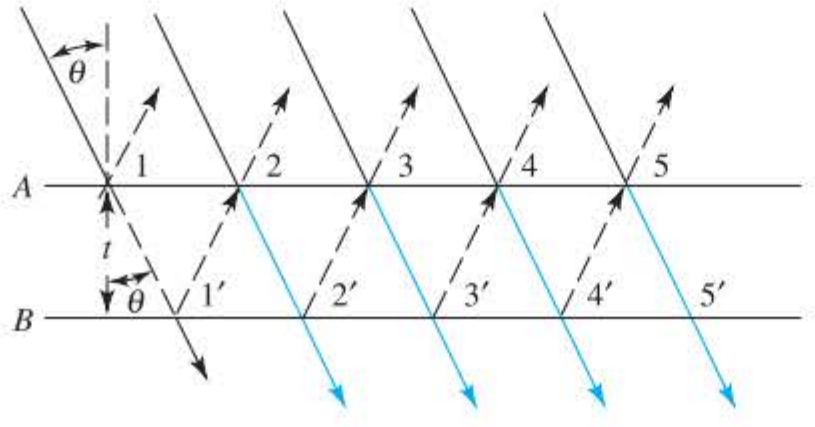
Figure 25-10 Bandes passantes pour deux types de filtres.

Les filtres interférentiels. Les filtres interférentiels s'utilisent dans l'ultraviolet et le visible, ainsi que dans l'infrarouge jusqu'à des longueurs d'onde d'environ 14 μm. Comme leur nom l'indique, ces filtres utilisent l'interférence optique pour obtenir une bande de rayonnement relativement étroite, d'environ 5 à 20 nm de large. Comme le montre la **figure 25-11a**, un filtre interférentiel est constitué d'une très fine couche d'un matériau **diélectrique** transparent (souvent du fluorure de calcium ou de magnésium) recouvert sur les deux faces d'un film métallique assez mince pour transmettre environ la moitié du rayonnement incident et en réfléchir l'autre moitié. Ce dispositif est pris en sandwich entre deux lames de verre qui le protègent de l'atmosphère. Lorsqu'un rayonnement arrive sur le filtre sous incidence normale, environ la moitié de ce rayonnement est transmise par la première couche métallique tandis que l'autre moitié

Un **diélectrique** est une substance non conductrice ou isolante. En général, ces matériaux sont optiquement transparents.



(a)



(b)

Figure 25-11 (a) Schéma en coupe d'un filtre interférentiel. Notez que le croquis n'est pas à l'échelle et que les trois couches centrales sont beaucoup plus minces. (b) Schéma montrant les conditions pour une interférence constructive.

est réfléchie. Le rayonnement transmis subit un traitement analogue lorsqu'il atteint la seconde couche métallique. Si la fraction réfléchie par la deuxième couche a une longueur d'onde appropriée, elle est partiellement réfléchie par la partie interne de la première couche en phase avec la lumière incidente qui a la même longueur d'onde. Il en résulte une interférence constructive du rayonnement à cette longueur d'onde et une interférence destructive pour la plupart des autres longueurs d'onde. Comme le montre l'encadré 25-4, λ_{max}, la longueur d'onde nominale d'un filtre interférentiel, est donnée par l'équation

$$\lambda_{max} = \frac{2tn}{\mathbf{n}} \tag{25-2}$$

où t est l'épaisseur de la couche centrale de fluorure, n est son indice de réfraction et **n** est un nombre entier appelé ordre d'interférence. Les couches de verre du filtre sont souvent choisies de manière à ne laisser passer qu'une seule des longueurs d'onde transmises par la couche centrale, ce qui limite donc la transmission du filtre à un seul ordre.

ENCADRÉ 25-4

Établissement de l'équation 25-2

La relation entre t, l'épaisseur de la couche diélectrique, et λ, la longueur d'onde transmise, peut être établie à l'aide de la **figure 25-11b**. Pour plus de clarté, on a représenté le faisceau incident à un angle θ de la normale. Au point 1, le rayonnement est partiellement réfléchi et partiellement transmis jusqu'au point 1′, où se produisent de nouveau une réflexion et une transmission partielles. Le même phénomène se produit en 2, 2′, etc. Pour qu'il y ait un renforcement au point 2, la distance parcourue par le faisceau réfléchi en 1′ doit être un multiple de λ', sa longueur d'onde dans le milieu. Puisque la distance entre les surfaces peut s'exprimer par $t/\cos\theta$, la condition de renforcement s'écrit $\mathbf{n}\lambda' = 2t/\cos\theta$ où **n** est un petit nombre entier.

Habituellement, θ est proche de 0 et $\cos\theta$ tend vers 1, de sorte l'équation dérivée de la figure 25-11 se simplifie en

$$\mathbf{n}\lambda' = 2t$$

où λ' est la longueur d'onde du rayonnement *dans le diélectrique* et t est l'épaisseur du diélectrique. La longueur d'onde correspondante dans l'air est donnée par

$$\lambda = \lambda' n$$

où n est l'indice de réfraction du milieu diélectrique. Dès lors, les longueurs d'onde du rayonnement transmis par le filtre valent

$$\lambda_{max} = \frac{2tn}{\mathbf{n}}$$

La figure 25-10 illustre les performances caractéristiques d'un filtre interférentiel. La plupart des filtres de ce type ont des bandes passantes meilleures que 1,5% de la longueur d'onde nominale, bien que cette valeur puisse être réduite à 0,15% pour certains filtres à bande passante étroite. Ces filtres à bande passante étroite ont une transmittance maximale d'environ 10%.

Les filtres d'absorption. Généralement moins coûteux et plus robustes que les filtres interférentiels, les filtres d'absorption ne sont utilisés que dans le visible. Ce type de filtre consiste habituellement en une plaque de verre coloré qui absorbe une partie du rayonnement incident et transmet la bande de rayonnement souhaitée. Les filtres d'absorption ont des bandes passantes comprises entre environ 30 et 250 nm. Les filtres dont les bandes passantes sont les plus étroites absorbent également une fraction importante de la longueur d'onde souhaitée et peuvent avoir une transmittance inférieure à 1% à leur longueur d'onde nominale. La figure 25-10 compare les performances caractéristiques d'un filtre d'absorption à celles d'un filtre interférentiel. On trouve sur le marché des filtres en verre dont les divers maxima de transmittance couvrent la totalité du spectre visible. Bien que leurs performances soient nettement inférieures à celles des filtres interférentiels, ils sont nettement moins coûteux et conviennent parfaitement à de nombreuses utilisations courantes.

Les filtres présentent les avantages de la simplicité, de la robustesse et du faible coût. Cependant, puisque un filtre ne peut isoler qu'une seule bande de rayonnement, il faut changer de filtre chaque fois qu'on change de longueur d'onde. C'est pourquoi on n'utilise des appareils à filtre que pour des mesures à longueur d'onde fixe ou rarement changée.

Dans le domaine IR du spectre, les appareils les plus récents ne dispersent pas le spectre, bien que cela soit le cas dans les anciens appareils. Par contre, on emploie un **interféromètre** et on utilise l'interférence constructive et destructive des ondes électromagnétiques pour obtenir une information spectrale par une technique de transformée de Fourier. On discute de ces appareils IR dans l'encadré 25-7 et dans le paragraphe 26C-2.

25A-4 Détection et mesure de l'énergie rayonnante

Pour obtenir une information spectroscopique, il faut détecter la puissance rayonnante transmise, fluorescente ou émise, et la convertir en une grandeur mesurable. Un **détecteur** est un dispositif qui identifie, enregistre ou signale l'existence d'une des variables de son environnement comme la pression, la température et le rayonnement électromagnétique. Des exemples familiers de détecteurs comprennent les films photographiques pour révéler la présence d'un rayonnement électromagnétique ou radioactif, l'aiguille d'une balance pour indiquer la masse et le niveau du mercure dans un thermomètre pour détecter la température. L'œil est également un détecteur ; il transforme le rayonnement visible en un signal électrique qui atteint le cerveau par l'intermédiaire des neurones du nerf optique et génère la vision.

Dans tous les appareils récents, l'information recherchée est encodée et traitée sous forme de signal électrique. Un **transducteur** transforme des grandeurs non électriques telles que l'intensité lumineuse, le pH, la masse et la température en **signaux électriques** qui peuvent ensuite être amplifiés, traités et finalement convertis en des nombres proportionnels à la valeur de la grandeur de départ. Tous les détecteurs présentés ici sont des transducteurs de rayonnement.

Un **transducteur** est un type de détecteur qui convertit diverses grandeurs chimiques et physiques en signaux électriques tels que tension, charge ou courant.

Propriétés des transducteurs de rayonnement

Le transducteur de rayonnement électromagnétique idéal répond rapidement à de faibles niveaux d'énergie rayonnante dans un grand domaine de longueur d'onde. De plus, il produit un signal électrique facile à amplifier et présente un niveau de bruit relativement faible (voir Encadré 25-5).

Les causes courantes de bruit comprennent les vibrations, le filtrage insuffisant des fréquences du réseau à 50 Hz, les variations de température et les fluctuations de fréquence ou de tension de l'alimentation.

TABLEAU 25-2

Détecteurs pour la spectroscopie d'absorption

Type	Domaine de longueur d'onde/nm
Détecteurs de photons	
Tubes photoélectriques	150–1000
Tubes photomultiplicateurs	150–1000
Photodiodes au silicium	350–1100
Cellules photoconductrices	1000–50 000
Détecteurs de chaleur	
Thermocouples	600–20 000
Bolomètres	600–20 000
Cellules pneumatiques	600–40 000
Cellules pyroélectriques	1000–20 000

Enfin, il est essentiel que le signal électrique produit par le transducteur soit directement proportionnel à P, la puissance du faisceau, comme le montre l'équation 25-3 :

$$G = KP + K' \tag{25-3}$$

où G est la réponse électrique du détecteur en unités de courant, de tension ou de charge. Le facteur constant K mesure la sensibilité du détecteur en termes de réponse électrique par unité de puissance rayonnante.

Un **courant d'obscurité** est un courant produit par un détecteur photoélectrique en l'absence de toute lumière.

Beaucoup de détecteurs ont une réponse faible et constante K', appelée **courant d'obscurité**, même lorsque aucun rayonnement n'atteint leur surface. Les appareils dont les détecteurs ont un courant d'obscurité significatif sont habituellement équipés d'un circuit de compensation qui permet de soustraire le courant d'obscurité. On peut donc simplifier l'équation 25-3 en

$$G = KP \tag{25-4}$$

Les types de transducteurs

Comme le montre le **tableau 25-2**, il y a deux types de transducteurs : les uns répondent aux photons, les autres à la chaleur. Tous les détecteurs de photons se basent sur l'interaction du rayonnement avec une surface réactive qui peut émettre des électrons (**photoémission**) ou exciter des électrons à des niveaux énergétiques où ils peuvent conduire l'électricité (**photoconduction**). Seuls les rayonnements UV, visible et IR proche ont assez d'énergie pour déclencher la photoémission ; les détecteurs de photoémission sont donc limités aux longueurs d'onde inférieures à environ 2 µm (2000 nm). Les photoconducteurs peuvent être utilisés dans les domaines IR proche, moyen et lointain du spectre.

En général, le signal de sortie des instruments analytiques fluctue de manière aléatoire à cause de l'existence d'un grand nombre de paramètres incontrôlés. Ces fluctuations, qui limitent la sensibilité d'un appareil, sont appelées **bruit**. Cette terminologie provient de la radiophonie où la présence de fluctuations indésirables du signal se manifeste à l'oreille par du bruit.

ENCADRÉ 25-5

Les signaux, le bruit et le rapport signal-bruit

Le signal de sortie d'un appareil analytique fluctue de manière aléatoire. Ces fluctuations limitent la précision de l'instrument et résultent globalement d'un grand nombre de paramètres aléatoires incontrôlés liés à l'appareillage et au système chimique étudié. Un de ces paramètres est l'arrivée aléatoire de photons sur la photocathode d'un tube photomultiplicateur. Le terme **bruit** est utilisé pour décrire ces fluctuations, et chaque paramètre incontrôlé est une source de bruit. Cette terminologie provient de la technique audio où les fluctuations non souhaitées du signal sont perçues par l'oreille sous forme de bruit. La valeur moyenne de la tension de sortie d'un dispositif électronique est appelée le **signal** et l'écart-type du signal est une mesure du bruit.

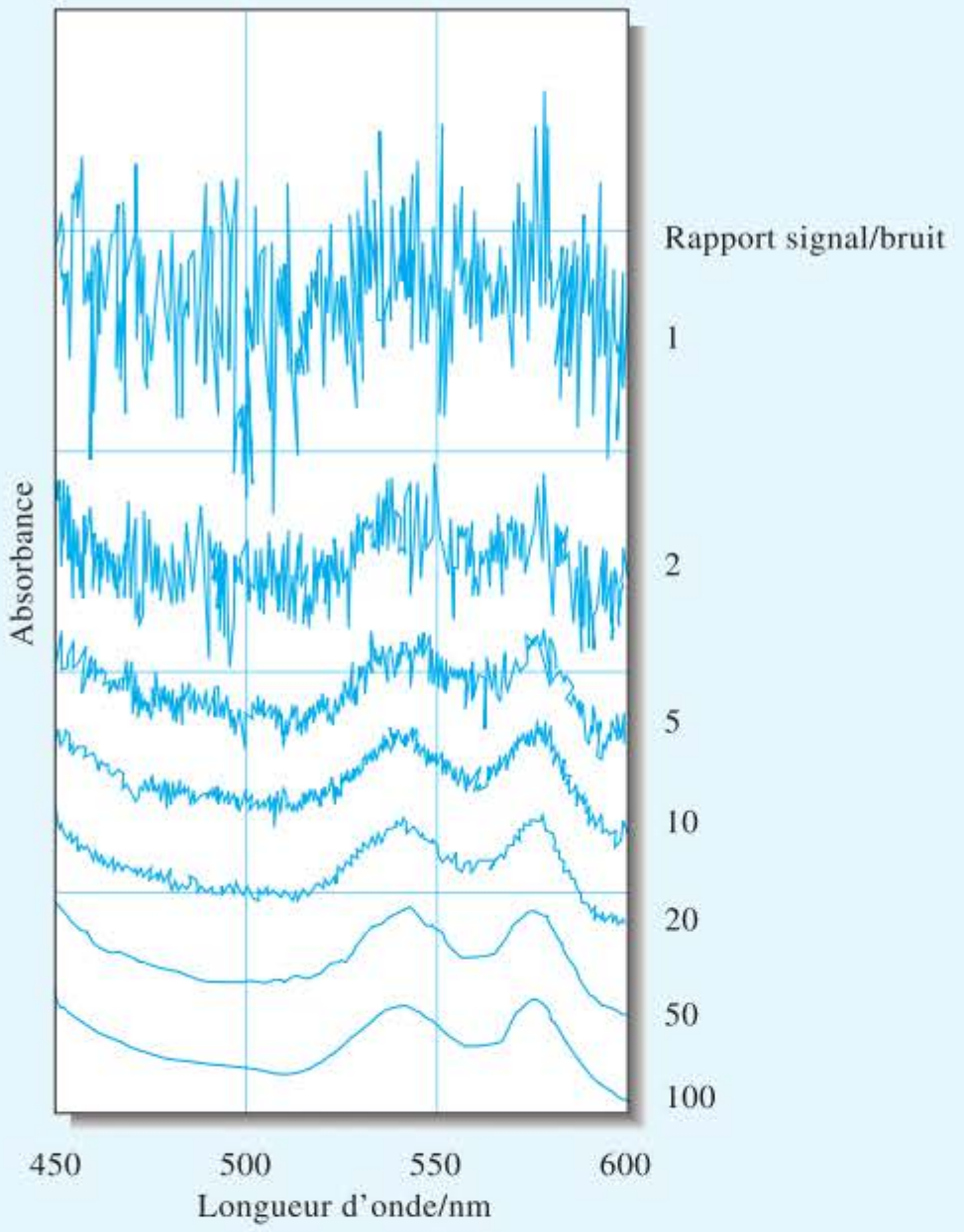


Figure 25E-4 Spectres d'absorption de l'hémoglobine présentant le même niveau de signal mais des niveaux de bruit différents. Notez que les courbes ont été décalées sur l'axe de l'absorbance pour plus de clarté.

Le mérite d'un appareil analytique, d'un équipement stéréo, d'un lecteur de disques compacts et de nombreux autres types de dispositifs électroniques est caractérisé par un nombre, le **rapport signal-bruit (*S/N*),**[*] qui est usuellement défini par le rapport entre la valeur moyenne du signal de sortie et son écart-type. L'influence du rapport signal-bruit d'un spectrophotomètre d'absorption est illustrée par le spectre de l'hémoglobine de la **figure 25E-4**. Pour le spectre du bas de la figure, $S/N = 100$, et les deux pics à 540 et 580 nm ressortent très bien. Quand S/N se dégrade jusqu'à 2 pour le deuxième spectre à partir du haut, les pics deviennent à peine détectables. Entre $S/N = 2$ et $S/N = 1$, les pics se noient dans le bruit et il est impossible de les identifier. Les appareils récents étant de plus en plus informatisés et contrôlés par une électronique sophistiquée, on a développé de nombreuses méthodes pour améliorer le rapport signal-bruit, notamment le filtrage analogique, l'amplification avec verrouillage de phase, le lissage et la transformation de Fourier.[7]

[*] N.d.tr. : en anglais : *signal-to-noise*.

[7] D. A. Skoog, F. J. Holler et S. R. Crouch, *Principles of Instrumental Analysis*, 6e éd., chapitre 5. Belmont, CA : Brooks/Cole, 2007.

En général, on détecte le rayonnement IR en mesurant l'élévation de température d'un matériau noirci situé dans le trajet du faisceau ou en mesurant l'augmentation de conductivité électrique d'un matériau photoconducteur quand il absorbe un rayonnement IR. En raison de l'infime petitesse des variations de température résultant de l'absorption de l'énergie IR, il faut rigoureusement contrôler la température ambiante pour éviter des erreurs importantes. C'est usuellement son dispositif de détection qui limite la sensibilité et la précision d'un appareil à infrarouge.

Les détecteurs de photons

Les types de détecteurs de photons couramment utilisés comprennent les tubes photoélectriques, les tubes photomultiplicateurs, les photodiodes au silicium, les barrettes de photodiodes et les dispositifs à transfert de charges, soit à injection, soit à couplage de charges.

Les tubes photoélectriques et les tubes photomultiplicateurs. La réponse d'un tube photoélectrique ou d'un tube photomultiplicateur résulte de l'effet photoélectrique. Comme le montre la **figure 25-12**, un tube photoélectrique est constitué d'une cathode semi-cylindrique et d'une anode filiforme fixées dans une enveloppe transparente en verre ou en quartz scellée sous vide. La surface concave de la cathode est recouverte d'une couche de matériau photoémetteur, comme un métal alcalin ou un oxyde métallique, qui émet des électrons lorsqu'il est irradié par une lumière d'énergie appropriée. Lorsqu'on applique une différence de potentiel entre les électrodes, les **photoélectrons** émis sont collectés par l'anode filiforme chargée positivement. La figure 25-12 représente le circuit complet dans lequel se forme un **photocourant** résultant que l'on peut facilement amplifier et mesurer. Le nombre de photoélectrons émis par la photocathode par unité de temps est directement proportionnel à la puissance rayonnante du faisceau qui atteint la surface. Si l'on applique une tension d'au moins 90 V, tous ces électrons atteignent l'anode pour donner un courant qui est également proportionnel à la puissance rayonnante du faisceau.

Les **photoélectrons** sont des électrons qui sont éjectés d'une surface photosensible par un rayonnement électromagnétique. Un photocourant est le courant dans un circuit externe qui est limité par la vitesse d'éjection des photoélectrons.

Le **tube photomultiplicateur** (PM) repose sur le même principe que le tube photoélectrique, mais est beaucoup plus sensible. Sa photocathode est semblable à celle d'un tube photoélectrique et émet des électrons lorsqu'elle est exposée au rayonnement. Toutefois, au lieu d'une simple anode filiforme, le PM comprend une série d'électrodes, appelées **dynodes**, comme le montre la **figure 25-13**. Les électrons émis par la cathode sont accélérés vers la première dynode qui est maintenue à + 90 à + 100 V par rapport à la cathode. Lorsqu'il heurte la surface de la dynode, chaque photoélectron accéléré produit plusieurs électrons, appelés électrons secondaires, qui sont accélérés vers la

Les tubes photomultiplicateurs sont les transducteurs les plus utilisés pour détecter le rayonnement ultraviolet-visible.

Un des principaux avantages des photomultiplicateurs (PM) est leur amplification interne automatique. Environ 10^6 à 10^7 électrons sont produits à l'anode pour chaque photon qui heurte la photocathode d'un tube photomultiplicateur.

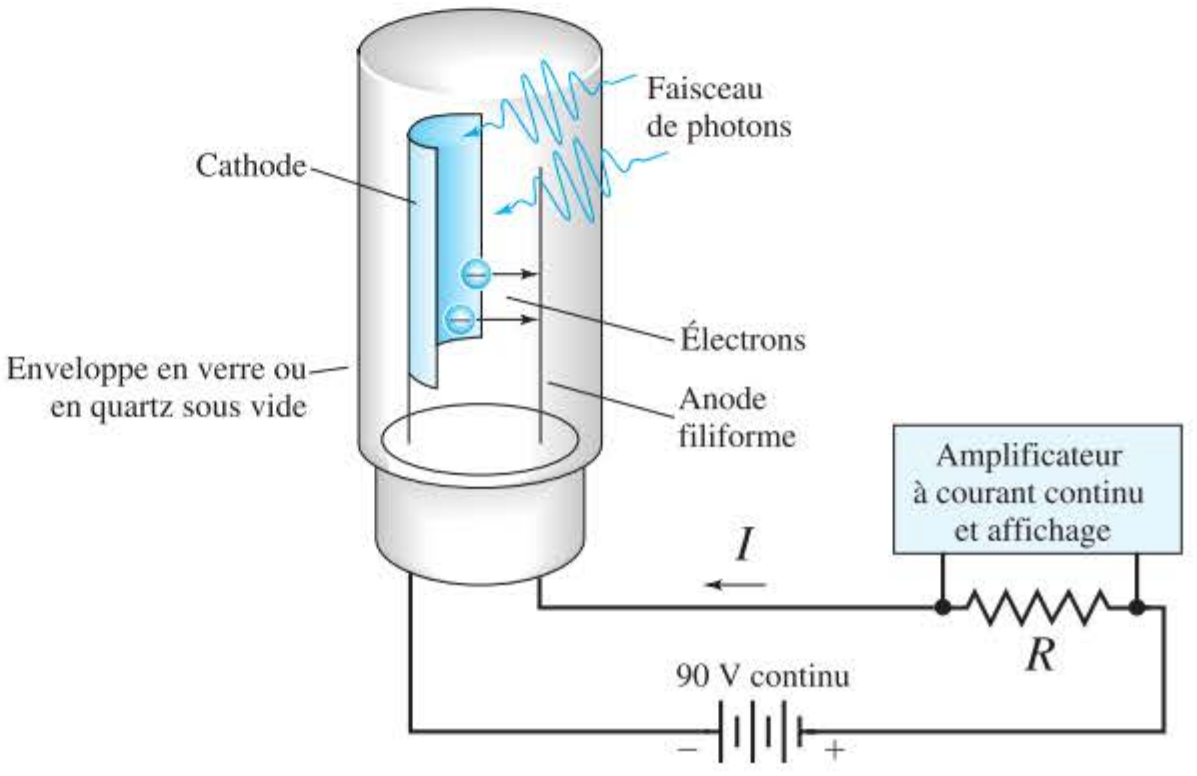
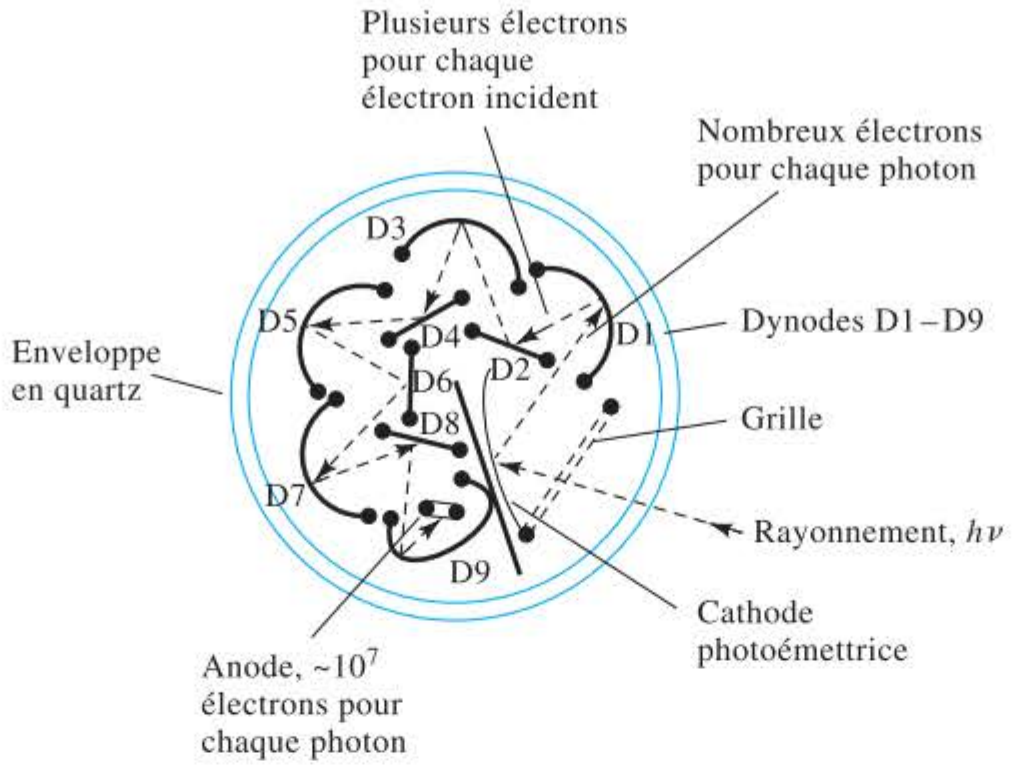


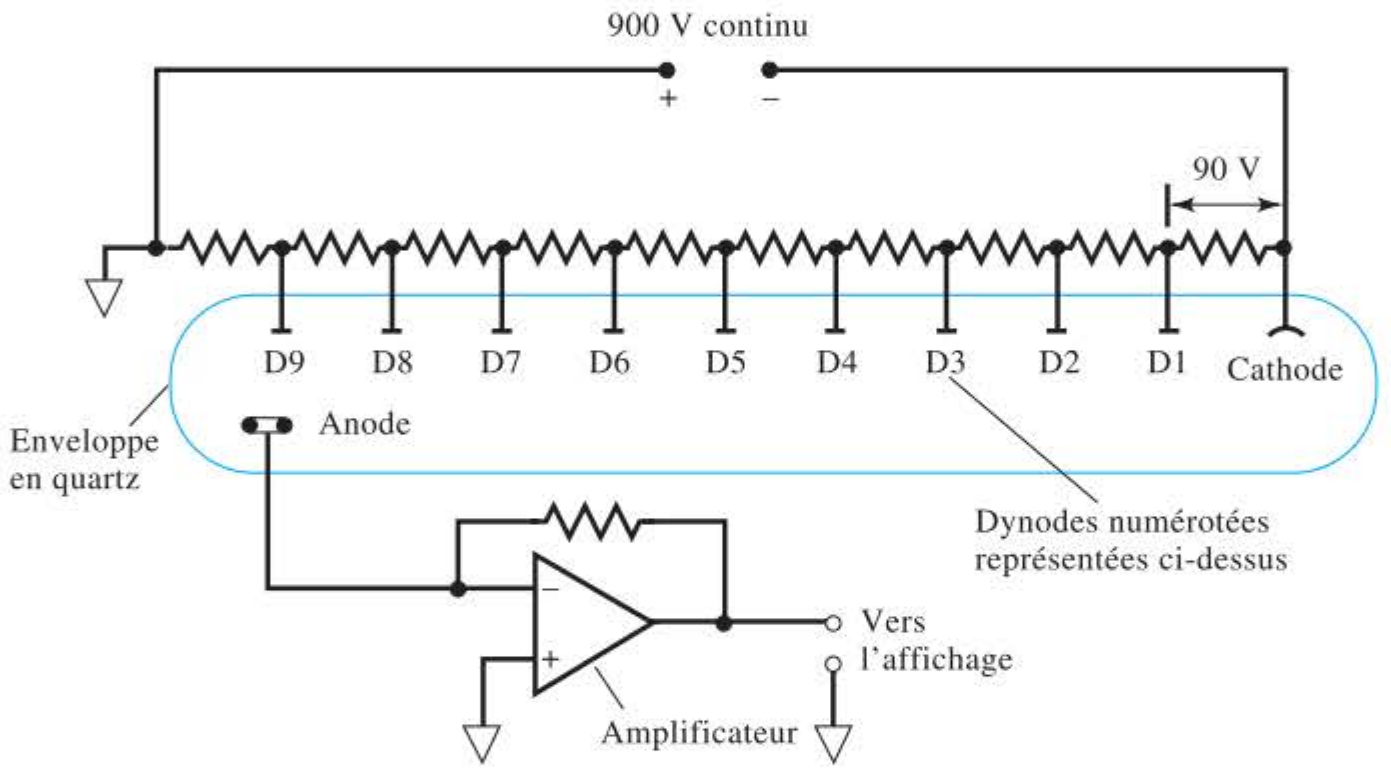
Figure 25-12 Un tube photoélectrique et son circuit auxiliaire. Le courant photoélectrique induit par le rayonnement provoque une différence de potentiel ($V = IR$) dans la résistance. Ce signal est ensuite amplifié et mesuré.

Jim Holler

(a)



(b)



(c)

Figure 25-13 Schéma d'un tube photomultiplicateur : (a) photo, (b) vue en coupe, (c) diagramme électrique illustrant la polarisation des dynodes et la mesure du courant photoélectrique. Le rayonnement incident sur la cathode photosensible (b) donne naissance à des photoélectrons par effet photoélectrique. La dynode D1 est maintenue à un potentiel positif par rapport à la photocathode. Les électrons émis par la cathode sont attirés par la première dynode et accélérés dans le champ. Chaque électron atteignant la dynode D1 donne naissance à 2 à 4 électrons secondaires qui sont attirés par la dynode 2, qui est aussi positive par rapport à la dynode D1. L'amplification résultante à l'anode peut être supérieure à 10^6. Le facteur d'amplification exact dépend du nombre de dynodes et de la différence de potentiel entre chacune. Cette amplification interne automatique est l'un des principaux avantages des tubes photomultiplicateurs. Avec l'appareillage récent, on peut détecter l'arrivée d'impulsions individuelles de photocourant et les compter au lieu de mesurer un courant moyen. Cette technique, appelée *comptage de photons*, est avantageuse pour de très faibles niveaux de lumière.

Avec l'appareillage électronique moderne, il est possible de détecter l'arrivée de photons individuels à la photocathode d'un PM. Les impulsions sont comptées et leur somme est une mesure de l'intensité du rayonnement électromagnétique qui atteint le PM. Le **comptage des photons** est la méthode de choix pour de faibles intensités lumineuses, lorsque la fréquence d'arrivée des photons sur la photocathode est très faible.

dynode 2 qui est à un potentiel de + 90 V à + 100 V par rapport à la dynode 1. Il se produit de nouveau une amplification (gain) du flux d'électrons. Lorsque ce processus s'est répété à chacune des dynodes, de 10^5 à 10^7 électrons ont été produits pour chaque photon incident. Cette cascade d'électrons est finalement collectée à l'anode. Le courant résultant est ensuite amplifié électroniquement et mesuré.

Les cellules photoconductrices. Les transducteurs photoconducteurs sont constitués d'une couche mince d'un matériau semi-conducteur, comme du sulfure de plomb, du tellurure de cadmium-mercure ou de l'antimoniure d'indium, déposé généralement

sur une surface de verre non conductrice et scellé dans une enveloppe sous vide. L'absorption de rayonnement par ces matériaux amène des électrons de valence non conducteurs à un niveau d'énergie supérieur, ce qui diminue la résistance électrique du semi-conducteur. En général, on met un photoconducteur en série avec une source de tension et une résistance de charge, et la chute de tension à travers la résistance de charge sert de mesure de la puissance rayonnante du faisceau de rayonnement. Les détecteurs au PbS et au InSb sont très répandus dans l'IR proche. Le détecteur au CdHgTe s'utilise dans l'IR moyen et lointain avec refroidissement par N_2 liquide pour minimiser le bruit thermique. Cette application est importante en spectrométrie IR par transformée de Fourier.

Un **semi-conducteur** est une substance dont la conductivité est intermédiaire entre celle d'un métal et celle d'un diélectrique (isolant).

Les photodiodes au silicium et les barrettes de photodiodes. Le silicium cristallin est un semi-conducteur, un matériau dont la conductivité électrique est plus petite que celle d'un métal mais plus grande que celle d'un isolant électrique. Le silicium est un élément du groupe IV et possède donc quatre électrons de valence. Dans un cristal de silicium, chacun de ces électrons est combiné avec les électrons de quatre autres atomes de silicium pour former quatre liaisons covalentes. À la température ambiante, l'agitation thermique est suffisante pour libérer occasionnellement un électron de son état lié, ce qui le laisse libre de se déplacer dans le cristal. L'excitation thermique d'un électron laisse derrière elle une région chargée positivement appelée un trou, qui est mobile, tout comme l'électron. Le trou se déplace par sauts, chaque fois qu'un électron lié à un atome de silicium voisin saute dans la zone déficitaire en électrons (le trou) et crée ainsi un autre trou positif dans son sillage. Le mouvement des électrons et des trous dans des directions opposées dans les semi-conducteurs est à la base de la conductivité de ces dispositifs.

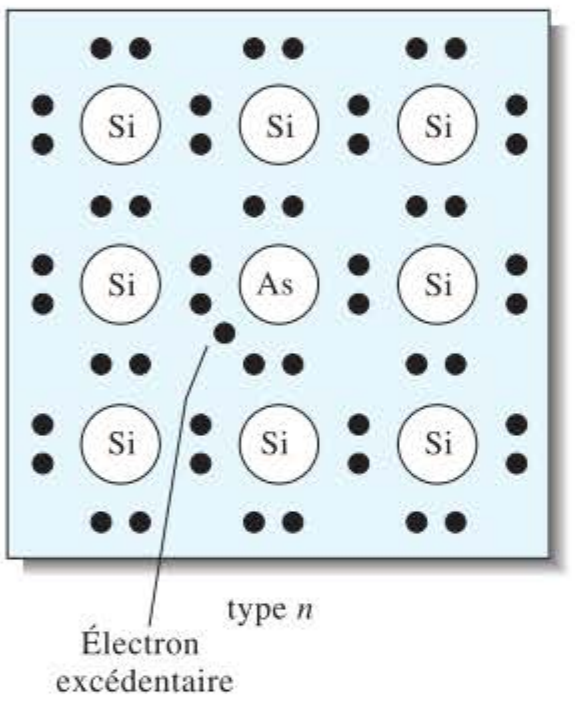


Figure 25-14 Représentation bidimensionnelle d'un silicium de type *n* montrant un atome d'« impureté ».

La conductivité du silicium peut être considérablement accrue par dopage, un procédé par lequel une quantité très faible mais contrôlée (environ 1 ppm) d'un élément du groupe V ou du groupe III est ajouté de manière homogène dans le cristal de silicium. Par exemple, si un cristal est dopé avec un élément du groupe V, comme l'arsenic, quatre des cinq électrons de valence du dopant forment des liaisons covalentes avec quatre atomes de silicium, laissant ainsi un électron libre qui contribue à la conductivité du cristal (voir **figure 25-14**). Lorsque le silicium est dopé avec un élément du groupe III, comme le gallium, qui n'a que trois électrons de valence, il apparaît un excès de trous qui augmente également la conductivité (voir **figure 25-15**). Un semi-conducteur qui contient des électrons non liés (charges négatives) est appelé un semi-conducteur de type *n* et celui qui contient un excès de trous (qui se comportent comme des charges *p*ositives) est de type *p*. Dans un semi-conducteur de type *n*, les électrons sont les porteurs majoritaires de charges, dans le cas d'un type *p*, les trous sont les porteurs majoritaires de charges.

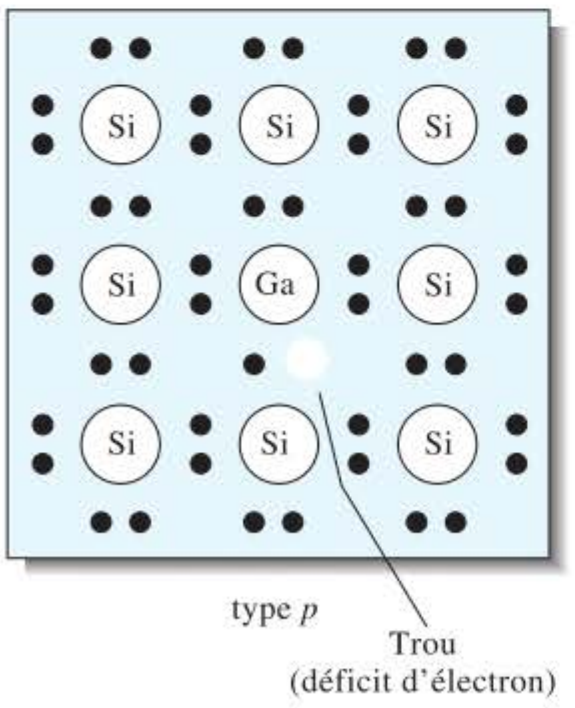


Figure 25-15 Représentation bidimensionnelle de silicium de type *p* montrant un atome d'« impureté ».

La technologie actuelle du silicium permet de fabriquer ce qu'on appelle une jonction *pn* ou une diode *pn* qui est conductrice dans un sens et pas dans l'autre. La **figure 25-16a** est un schéma d'une diode au silicium. La jonction *pn* est symbolisée par un pointillé au milieu du cristal. Des fils électriques sont fixés aux deux extrémités du montage. La **figure 25-16b** montre la jonction en mode conduction, avec la borne positive de la source de courant continu connectée à la région *p* et la borne négative à la région *n*. Dans ces conditions, on dit que la jonction est **polarisée dans le sens direct**. Les électrons mobiles de la région *n* et les trous positifs de la région *p* se déplacent vers la jonction où ils se combinent et s'annihilent mutuellement. La borne négative injecte de nouveaux électrons dans la région *n,* ce qui permet au processus de conduction de se poursuivre. La borne positive enlève des électrons de la région *p,* créant ainsi de nouveaux trous qui peuvent migrer vers la jonction *pn*.

Les photodiodes sont des dispositifs à jonction *pn* qui répond à la lumière incidente en formant des paires électron-trou. Quand on applique à la diode *pn* une tension telle que le semi-conducteur de type *p* soit négatif par rapport au semi-conducteur de type *n*, la diode subit une **polarisation inverse**. La **figure 25-16c** illustre le comportement

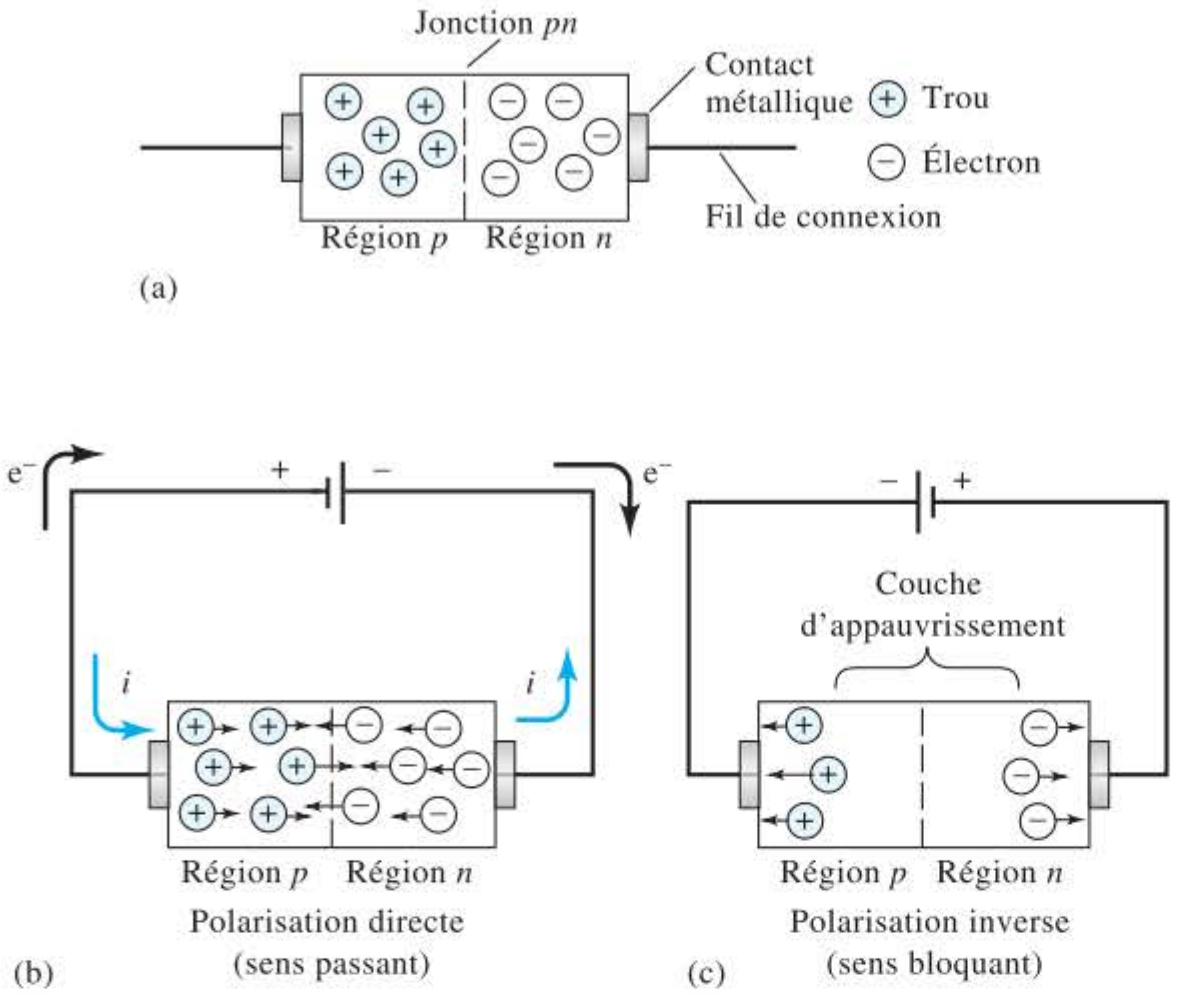


Figure 25-16 (a) Schéma d'une diode au silicium. (b) Jonction passante sous polarisation directe. (c) Jonction bloquée sous polarisation inverse, bloquant le passage du courant électrique par formation d'une couche appauvrie en porteurs majoritaires.

d'une diode au silicium polarisée en sens inverse. Dans ce cas, les porteurs majoritaires sont attirés loin de la jonction, créant ainsi une **couche d'appauvrissement** non conductrice. La conductivité sous polarisation inverse est environ 10^6 à 10^8 fois plus faible que dans les conditions de polarisation directe ; une diode au silicium constitue donc un redresseur de courant.

En électronique, une **polarisation** est une tension continue qui est mise en série avec un élément de circuit pour établir un niveau de référence.

Une diode au silicium sous polarisation inverse peut servir de détecteur de rayonnement car les photons UV/visible sont assez énergétiques pour déloger des électrons et créer des trous supplémentaires quand ils heurtent la couche d'appauvrissement d'une jonction *pn*. Il en résulte une augmentation de conductivité facilement mesurable et directement proportionnelle à la puissance rayonnante. Une diode au silicium est un détecteur plus sensible qu'un simple tube photoélectrique à vide mais moins sensible qu'un tube photomultiplicateur.

Une photodiode au silicium est une diode au silicium sous polarisation inverse qui est utilisée pour mesurer la puissance rayonnante.

Les détecteurs à barrette de diodes. Les photodiodes au silicium ont pris récemment une grande importance car on peut en fabriquer plus de 1000 côte à côte sur une petite languette de silicium, la largeur des diodes individuelles étant d'environ 0,02 mm. En plaçant un ou deux de ces détecteurs à barrette de diodes dans le plan focal d'un monochromateur, on peut contrôler simultanément toutes les longueurs d'onde, ce qui permet d'effectuer des mesures spectroscopiques à grande vitesse. Si le nombre de charges photo-induites par unité de temps est plus grand que les porteurs de charge formés thermiquement, le courant dans un circuit extérieur, sous polarisation inverse, est directement proportionnel à la puissance rayonnante incidente. La réponse des détecteurs à photodiode de silicium est extrêmement rapide, généralement en nanosecondes. Ils sont plus sensibles que les tubes photoélectriques mais nettement moins sensibles que les tubes photomultiplicateurs. On trouve aussi sur le marché des barrettes de diodes équipées de dispositifs frontaux appelés **amplificateurs d'image** qui améliorent le gain et permettent de détecter de faibles niveaux de lumière.

On utilise des barrettes de diodes non seulement dans les appareils de spectroscopie, mais aussi dans les scanners optiques et les lecteurs de code barres.

Les systèmes de détection à transfert de charges.* Les performances des barrettes de diodes ne peuvent pas égaler celles des tubes photomultiplicateurs en termes de sensibilité, de vitesse de réponse et de rapport signal-bruit. Dès lors, leur utilisation se limite aux situations où l'avantage de l'appareillage multicanal l'emporte sur

*N.d.tr. : en anglais : *charge-transfer device (CTD)*.

ses inconvénients. Par contre, les performances des **systèmes à transfert de charges** semblent proches de celles des tubes photomultiplicateurs tout en ayant l'avantage du multicanal. Par conséquent, ce type de détecteur se rencontre dans un nombre croissant d'appareils de spectroscopie récents.[8] Un avantage supplémentaire des détecteurs à transfert de charges provient de ce qu'ils sont bidimensionnels, puisque les éléments individuels de détection sont placés en rangées et en colonnes. Par exemple, le détecteur décrit dans le paragraphe suivant est constitué de 244 rangées de détecteurs, chaque rangée comportant 388 éléments, ce qui donne un réseau bidimensionnel de 94 672 détecteurs individuels, ou pixels, sur une seule puce de silicium qui mesure 6,5 mm sur 8,7 mm. Avec ce dispositif, il est possible d'enregistrer un spectre bidimensionnel complet.

La silice est du dioxyde de silicium, SiO_2, qui est un isolant électrique.

Les détecteurs à transfert de charges fonctionnent un peu comme un film photographique en ce sens qu'ils intègrent le signal dès que le rayonnement les atteint. La **figure 25-17** est une coupe d'un des pixels constitutifs d'un système à transfert de charges. Dans ce cas, le pixel est constitué de deux électrodes conductrices placées sur une couche isolante de silice (SiO_2). (Dans certains dispositifs à transfert de charges, le pixel est constitué de plus de deux électrodes.) Cette couche de silice sépare les électrodes d'une région de silicium dopé de type *n*. Ce dispositif consiste en un condensateur semi-conducteur à oxyde métallique qui emmagasine les charges formées lorsque le rayonnement atteint le silicium dopé. Lorsque, comme on le montre, les électrodes sont polarisées négativement, il se forme sous les électrodes une zone de charges opposées, ce qui est énergétiquement favorable au stockage de trous positifs. Les trous mobiles résultant de l'absorption de photons par le silicium se rassemblent dans cette zone. Cette région, appelée **puits de potentiel**, peut accumuler 10^5 à 10^6 charges avant de déborder dans un pixel voisin.) Sur la figure 25-17, on voit qu'une électrode est plus négative que l'autre, ce qui favorise l'accumulation de charges sous cette électrode. La quantité de charges créées pendant la durée de l'exposition au rayonnement peut être mesurée de deux manières. Dans un **système de détection à injection de charges**,* on mesure la variation de tension résultant du mouvement des charges de la région située sous une électrode à la région sous l'autre électrode. Dans un **système de détection à couplage de charges**,* les charges sont déplacées jusqu'à un amplificateur détecteur de charge pour être mesurées.

Il existe également des détecteurs à couplage de charge équipés de systèmes frontaux d'intensification d'image qui permettent d'accroître le signal. Ces *CCD* amplifiés* peuvent être activés ou désactivés au moment choisi afin de contrôler la résolution temporelle pour les études de durée de vie ou pour des expériences de cinétique chimique ou pour différencier des signaux parasites. Récemment, on a amélioré les caméras à couplage de charge par des dispositifs avec multiplication d'électrons* dans lesquels un

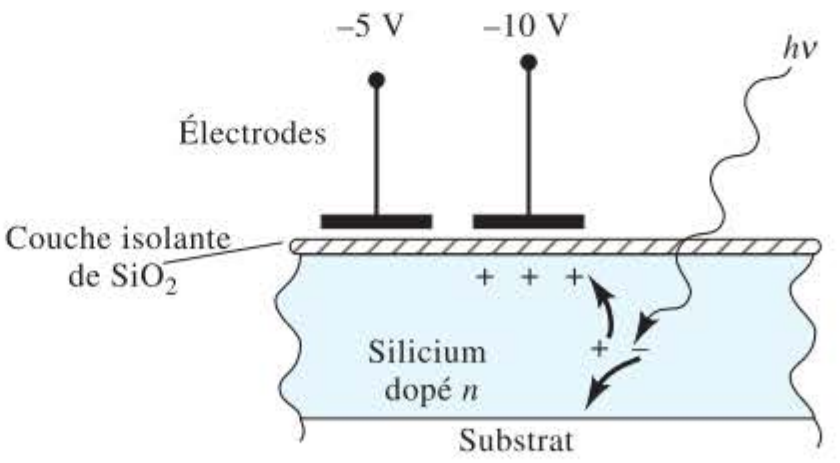


Figure 25-17 Coupe d'un des pixels d'un détecteur à transfert de charge. Le trou positif produit par le photon *hν* est collecté sous l'électrode négative.

[8] Pour des détails sur les détecteurs à transfert de charges, voir J. V. Sweedler K. L. Ratzlaff et M. B. Denton, éds, *Charge-Transfer Devices in Spectroscopy*, New York : VCH, 1994 ; J. V. Sweedler, *Crit. Rev. Anal. Chem.*, **1993,** *24*, 59, **DOI**: 10.1080/10408349308048819 ; J. V. Sweedler, R. B. Bilhorn, P. M. Epperson, G. R. Sims et M. B. Denton, *Anal. Chem.*, **1988**, *60,* 282A, **DOI**: 10.1021/ac00155a002 ; P. M. Epperson, J. V. Sweedler, R. B. Bilhorn, G. R. Sims et M. B. Denton, *Anal. Chem.*, **1988**, *60*, 327A, **DOI**: 10.1021/ac00156a001.

*N.d.tr. : en anglais : *charge-injection device (CID)*.

*N.d.tr. : en anglais : *charge-coupled device (CCD)*.

*N.d.tr. : en anglais : *intensified charge-coupled device (ICCD)*.

*N.d.tr. : en anglais : *electron-multiplying charge-coupled device (EMCCD)*.

système de gain est inséré en amont de l'amplificateur de sortie. Les détecteurs amplifiés comme ceux à multiplication d'électrons sont capables de détecter un photon individuel. À cause du système d'intensification d'image, les *ICCD* sont plus onéreux que les *EMCCD*. Toutefois, les *EMCCD* doivent être refroidis à basse température (≈ 170 K), ce qui conduit à des frais supplémentaires et souvent à des problèmes de condensation.

Les systèmes de détection à injection ou à couplage de charges s'utilisent de plus en plus dans les appareils de spectroscopie récents. Dans les applications spectroscopiques, on utilise des systèmes à transfert de charges dans des appareils multicanaux, comme on le voit dans le paragraphe 25B-3. En plus des applications spectroscopiques, les systèmes à transfert de charges trouvent de nombreuses utilisations dans les caméras digitales et les caméras de télévision à semi-conducteur, en microscopie et dans les applications en astronomie, comme le télescope spatial Hubble.

Les détecteurs de chaleur

Les détecteurs de photons décrits dans le paragraphe précédent ne peuvent pas être utilisés pour mesurer le rayonnement infrarouge car les photons associés à ces fréquences sont trop peu énergétiques pour provoquer une photoémission d'électrons. Historiquement, les détecteurs thermiques, comme les thermocouples, les bolomètres et les systèmes pneumatiques, ont été utilisés pour détecter presque toutes les longueurs d'onde IR. On trouve même ces détecteurs dans de vieux spectromètres IR dispersifs. Toutefois, les performances des détecteurs thermiques sont beaucoup moins bonnes que celles des détecteurs de photons utilisés dans le domaine UV/visible. La plupart des spectromètres IR à transformée de Fourier utilisent un transducteur pyroélectrique ou le détecteur photoconducteur MCT présenté plus tôt.

Un détecteur thermique est constitué d'une minuscule surface noircie qui absorbe le rayonnement infrarouge, ce qui entraîne une augmentation de sa température. L'élévation de température est transformée en un signal électrique qui est amplifié et mesuré. Dans le meilleur des cas, les variations de température sont extrêmement faibles, de l'ordre de quelques millièmes de degré Celsius. La difficulté de la mesure est augmentée par le rayonnement thermique de l'environnement qui est toujours une source potentielle d'incertitude. Pour minimiser l'effet de ce bruit de fond, on place les détecteurs thermiques sous vide et on les protège soigneusement de leur environnement. Pour réduire davantage l'effet de ce bruit extérieur, le faisceau issu de la source est modulé par un disque tournant inséré entre la source et le détecteur, ce qui donne un faisceau dont l'intensité varie périodiquement de zéro à un maximum.[9] Le transducteur transforme ce rayonnement périodique en un courant électrique alternatif qui peut être amplifié et séparé du signal continu émanant du bruit de fond. Malgré toutes ces précautions, les mesures dans l'infrarouge sont nettement moins précises que les mesures dans l'ultraviolet et le visible.

Comme le montre le tableau 25-2, on utilise quatre types de détecteurs de chaleur en spectroscopie infrarouge.[10] Le plus courant est un petit thermocouple ou un groupe de thermocouples appelé **thermopile**. Un **bolomètre** est constitué d'un élément conducteur dont la résistance électrique varie avec la température. Un **détecteur pneumatique** consiste en une petite chambre cylindrique remplie de xénon, qui contient une membrane noircie pour absorber le rayonnement infrarouge et chauffer le gaz. Les **détecteurs pyroélectriques** sont fabriqués à l'aide de cristaux d'un matériau pyroélectrique, comme le titanate de baryum ou le sulfate de triglycine deutéré. Quand un cristal de l'un de ces composés est pris en sandwich entre deux électrodes, il apparaît une tension qui dépend de la température si on l'expose au rayonnement infrarouge. On utilise les détecteurs pyroélectriques dans les spectromètres IR, surtout les appareils à transformée de Fourier décrits dans le paragraphe 25C-2.

---

[9] Voir D. A. Skoog, F. J. Holler et S. R. Crouch, *Principles of Instrumental Analysis,* 6e éd., Belmont, CA : Brooks/Cole, 2007, p.115-116.

[10] Ibid., p. 200-202.

25A-5 Traitement du signal et affichage

En général, un dispositif électronique amplifie le signal électrique issu du détecteur (voir figure 25-6). De plus, il peut transformer un signal continu en alternatif (ou l'inverse), modifier sa phase et le filtrer pour en éliminer les composantes indésirables. Il peut aussi être utilisé pour effectuer des opérations mathématiques sur le signal telles que différentiation, intégration ou conversion logarithmique. On trouve plusieurs types de dispositifs d'affichage dans les appareils récents, comme des affichages digitaux et des écrans d'ordinateurs. On utilise souvent des ordinateurs pour contrôler plusieurs paramètres instrumentaux, traiter et enregistrer les données, imprimer les résultats et les spectres, comparer les résultats avec des bases de données et communiquer avec d'autres ordinateurs et dispositifs en réseau.

ENCADRÉ 25-6

Mesure de courants photoélectriques à l'aide d'amplificateurs opérationnels

Le courant produit par une photodiode au silicium sous polarisation inverse est en général de 0,1 µA à 100 µA. Ces courants, comme ceux qui sont émis par les photomultiplicateurs et les tubes photoélectriques sont si faibles qu'il faut les convertir en une tension suffisante pour être mesurable par un voltmètre digital ou un autre dispositif de mesure de tension. On peut effectuer ce type de conversion à l'aide du circuit amplificateur opérationnel représenté sur la **figure 25E-5**. La lumière qui éclaire la photodiode sous polarisation inverse envoie un courant I dans le circuit. Comme l'ampli op a une résistance d'entrée extrêmement élevée, pratiquement aucun courant ne peut pénétrer par l'entrée de l'ampli op marquée du signe –. Dès lors, le courant de la photodiode doit aussi traverser la résistance R. La loi d'Ohm permet de calculer l'intensité du courant : $E_{sortie} = -IR$. Puisque le courant est proportionnel à la puissance rayonnante de la lumière qui atteint la photodiode, $I = kP$, où k est une constante, et $E_{sortie} = -IR = -kPR = k'P$. Un voltmètre connecté à la sortie de l'ampli op donne une lecture directe proportionnelle à la puissance rayonnante de la lumière qui atteint la photodiode. On peut utiliser le même type de circuit avec des photodiodes à vide ou des photomultiplicateurs.[11]

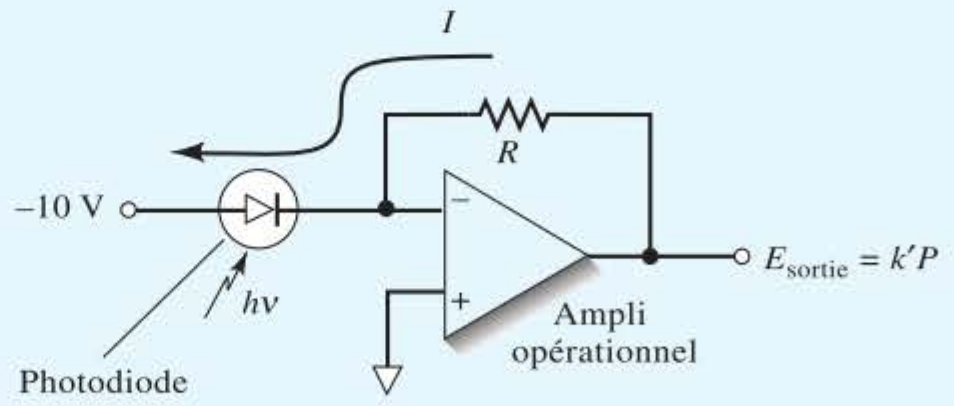


Figure 25E-5 Amplificateur opérationnel qui convertit le courant en tension, utilisé pour contrôler le courant dans une photodiode à semi-conducteur.

25A-6 Les porte-échantillons

Les porte-échantillons, appelés usuellement des **cellules** ou des **cuves**, doivent avoir des fenêtres transparentes dans le domaine spectral étudié. Les divers domaines de transmittance des matériaux optiques sont montrés sur la figure 25-2. Comme on peut le voir, le quartz ou la silice fondue requis pour l'ultraviolet (en dessous de

[11] Pour des informations supplémentaires sur les ampli opérationnels, voir D. A. Skoog, F. J. Holler et S. R. Crouch, *Principles of Instrumental Analysis,* 6e éd., chapitre 3, Belmont, CA : Brooks/Cole, 2007.

350 nm) peuvent être utilisés dans le visible et jusqu'à environ 3000 nm (3 μm) dans l'infrarouge. En raison de son coût moindre que le quartz, le verre au silicate est habituellement employé entre 375 et 2000 nm. Dans le visible, on peut également utiliser des cellules en plastique. Pour l'infrarouge, le matériau le plus courant constituant les fenêtres est le chlorure de sodium cristallin, qui est soluble dans l'eau et dans quelques autres solvants.

Les meilleures cellules ont des fenêtres perpendiculaires à la direction de propagation du faisceau afin de minimiser les pertes par réflexion. La longueur de cellule la plus courante est de 1 cm pour les études dans l'UV/visible ; des cellules étalonnées et appariées de cette taille sont disponibles sur le marché. On peut aussi se procurer d'autres longueurs, de moins de 0,1 cm à plus de 10 cm. Quelques cellules UV/visible sont montrées sur la **figure 25-18**.

Par économie, on utilise parfois des cellules cylindriques. Il faut faire particulièrement attention à reproduire exactement la position de ces cellules par rapport à l'axe du faisceau, car les variations de longueur du trajet d'absorption et les réflexions sur les surfaces courbes peuvent causer des erreurs significatives, comme on le voit dans le paragraphe 24C-3.

La qualité des données spectroscopiques dépend de manière critique de la façon d'utiliser et d'entretenir les cellules. Les empreintes digitales, la graisse ou tout autre dépôt sur les fenêtres peuvent altérer significativement les caractéristiques de transmission des cellules. Il est donc impératif de les nettoyer soigneusement avant et après utilisation, en évitant de toucher les fenêtres après le nettoyage. On ne peut jamais sécher les cellules appariées par chauffage dans une étuve ou à la flamme car cela peut les endommager ou modifier la longueur du trajet d'absorption. Il faut régulièrement étalonner les cellules appariées l'une par rapport à l'autre avec une solution absorbante.

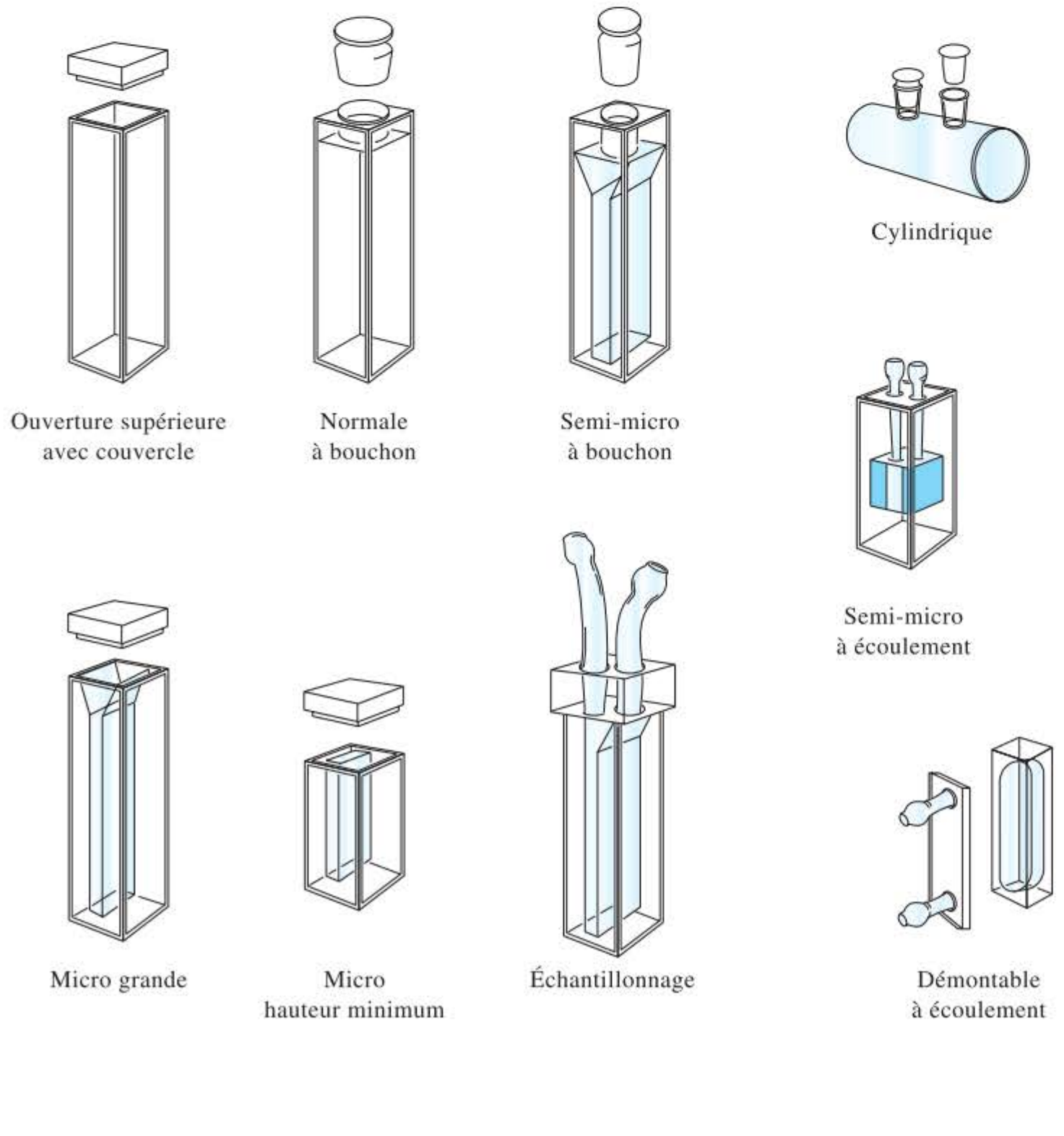


Figure 25-18 Exemples de cellules disponibles dans le commerce pour la région UV/visible.

25B PHOTOMÈTRES ET SPECTROPHOTOMÈTRES UV/VISIBLE

Les composantes optiques décrites sur la figure 25-1 ont été combinées de diverses manières pour donner deux types d'appareils utilisés pour les mesures d'absorption. On emploie couramment plusieurs termes pour décrire les appareils complets. Ainsi, un **spectromètre** est un appareil spectroscopique qui utilise un monochromateur ou un polychromateur combiné à un transducteur pour convertir les intensités du rayonnement en signaux électriques. Les **spectrophotomètres** sont des spectromètres qui permettent de mesurer le rapport des puissances rayonnantes de deux faisceaux, ce qui est nécessaire pour mesurer l'absorbance (voir p. 659, équation 24-6, $A = \log P_0/P \approx \log P_{\text{solvant}}/P_{\text{solution}}$). Les **photomètres** utilisent un filtre pour sélectionner la longueur d'onde en combinaison avec un transducteur de rayonnement adéquat. Les spectrophotomètres présentent le grand avantage de faire varier la longueur d'onde de manière continue, ce qui permet d'enregistrer des spectres d'absorption. Les photomètres offrent de nombreux avantages : ils sont simples, robustes et peu coûteux. On trouve sur le marché plusieurs douzaines de modèles de spectrophotomètres. La plupart couvrent l'UV/visible et parfois l'IR proche, alors que les photomètres s'utilisent le plus souvent dans le visible. Les photomètres ont pris une grande importance en tant que détecteurs en chromatographie, en électrophorèse, en dosage immunologique et en analyse à flux continu. Il existe des photomètres et des spectrophotomètres à simple et à double faisceau.

25B-1 Les appareils à simple faisceau

La **figure 25-19** montre le schéma d'un spectrophotomètre simple et peu coûteux, le Spectronic 20, qui est conçu pour la région visible du spectre. Cet appareil est apparu sur le marché au milieu des années 1950, et la version modifiée représentée sur la figure est toujours fabriquée et largement distribuée. Au niveau mondial, ces appareils sont plus utilisés que de tout autre spectrophotomètre à simple faisceau.

Le Spectronic 20 affiche la transmittance ou l'absorbance avec un **écran à cristaux liquides (LCD)** ; sur les anciens appareils analogiques la transmittance s'affiche sur un compteur. L'appareil est équipé d'un **obturateur**, une lamelle qui tombe automatiquement entre le faisceau et le détecteur lorsque la cellule est extraite de son alvéole. Le dispositif de contrôle de l'intensité de la lumière est un masque en forme de V que l'on peut déplacer dans le faisceau pour contrôler la quantité de lumière qui atteint la fente de sortie.

Pour mesurer une transmittance (ou une absorbance), on effectue d'abord le **réglage de *T* à 0%** en l'absence de cellule, de sorte que l'obturateur empêche le rayonnement d'atteindre le détecteur. On place ensuite une cellule contenant le blanc (souvent le solvant) dans le porte-cellule et on amène l'aiguille du cadran à 100% de *T* en tournant le bouton qui règle l'ouverture du contrôle de la lumière qui atteint le détecteur. Après ce **réglage de *T* à 100%**, on remplace le blanc par l'échantillon et on lit directement le pourcentage de transmittance ou l'absorbance sur l'affichage du LCD.

Le domaine spectral du Spectronic 20 va de 400 à 900 nm. Ses autres caractéristiques comprennent une bande passante de 20 nm, une incertitude sur la longueur d'onde de ± 2,5 nm et une exactitude photométrique de ± 4% *T*. Une option permet d'adapter à cet appareil un ordinateur qui enregistre et analyse les données. Une nouvelle version, le Spectronic 200, a une bande passante < 4 nm et peut balayer le spectre.

Les réglages à 0% de *T* et à 100% de *T* doivent être faits immédiatement avant chaque mesure de transmittance ou d'absorbance. Pour obtenir des mesures reproductibles de transmittance, il est essentiel que la puissance rayonnante de la source reste constante pendant tout le temps requis pour effectuer le réglage de *T* à 100% et pour lire *T*% sur le cadran.

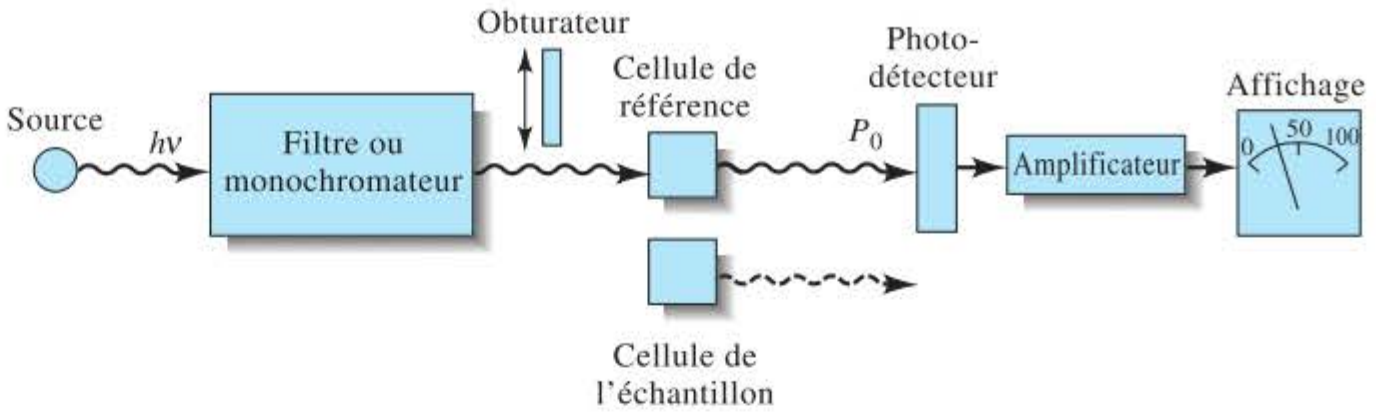
*N.d.tr. : en anglais : *liquid-crystal display*.

Figure 25-19 Le spectrophotomètre Spectronic 20 : (a) photo ; (b) schéma optique. Le rayonnement d'une source à filament de tungstène traverse la fente d'entrée d'un monochromateur. Un réseau réfléchissant diffracte le rayonnement et la bande de longueur d'onde sélectionnée traverse la fente de sortie puis la cellule de l'échantillon. Un détecteur à semi-conducteur transforme l'intensité lumineuse en un signal électrique proportionnel qui est amplifié et affiché sur un écran digital. Le nouveau Spectronic 200 a un chemin optique inverse. (Document de *Thermo Fisher Scientific*, Inc., Madison, WI.)

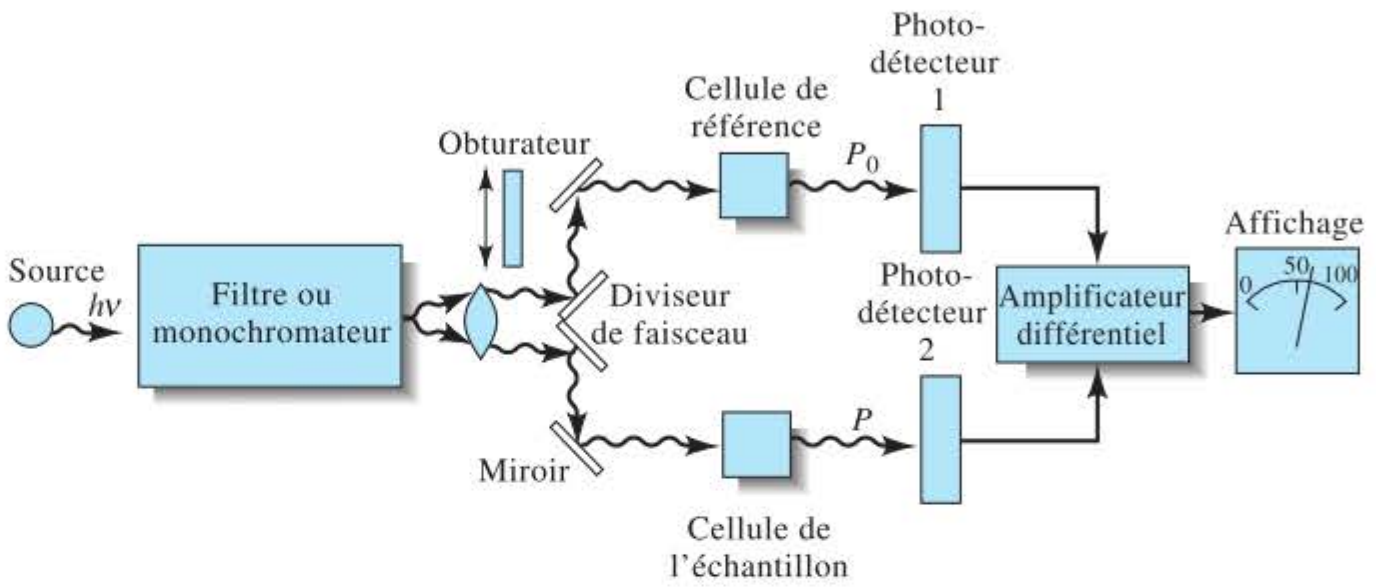
Les appareils à simple faisceau, comme le Spectronic 20, sont bien adaptés aux mesures quantitatives d'absorption à une seule longueur d'onde. Dans ce cas, la simplicité de l'appareillage, son faible coût et sa facilité d'entretien présentent des avantages certains. Plusieurs fabricants proposent des spectrophotomètres à simple faisceau et des photomètres à une seule longueur d'onde dont les prix sont compris entre un millier et quelques milliers d'euros. De plus, on trouve facilement de simples appareils multicanaux à simple faisceau basés sur des barrettes de détecteurs, comme on le voit dans le paragraphe 25B-3.

25B-2 Les appareils à double faisceau

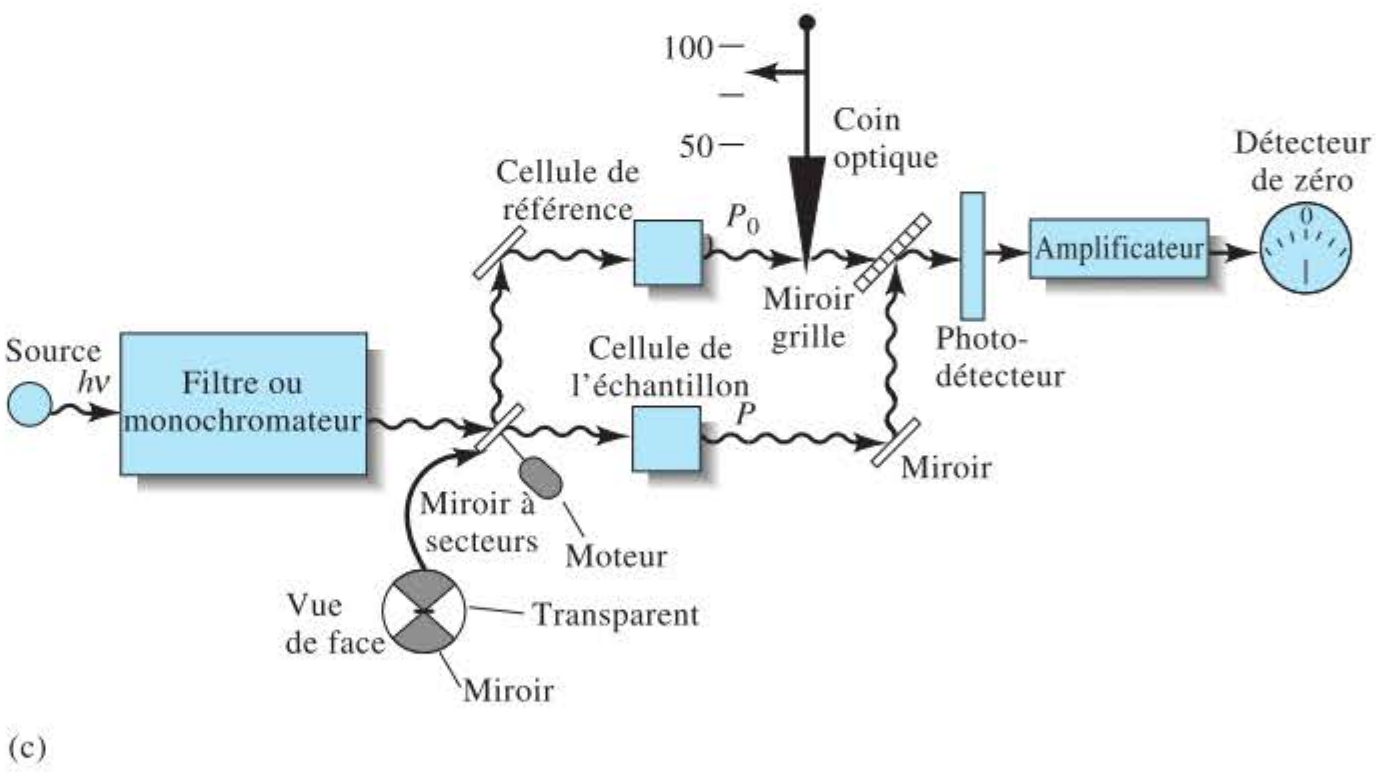
Beaucoup de photomètres et de spectrophotomètres récents sont basés sur un schéma à double faisceau. La **figure 25-20** compare deux systèmes à double faisceau (b et c) avec un système à simple faisceau (a). La **figure 25-20b** représente un appareil à double



(a)



(b)



(c)

Figure 25-20 Modèles de photomètres UV/visible et de spectrophotomètres. En (a) appareil à simple faisceau. Le rayonnement du filtre ou du monochromateur traverse la cellule de la référence ou de l'échantillon avant d'atteindre le photodétecteur. En (b) appareil à double faisceau dans l'espace. Le rayonnement du filtre ou du monochromateur est divisé en deux faisceaux qui traversent simultanément les cellules de la référence et de l'échantillon avant d'atteindre deux photodétecteurs appariés. En (c) appareil à double faisceau dans le temps. Le faisceau traverse alternativement les cellules de la référence et de l'échantillon avant d'atteindre le même photodétecteur. Les passages du faisceau à travers les deux cellules ne diffèrent que de quelques millisecondes.

faisceau dans l'espace, dans lequel deux faisceaux sont formés par un miroir en forme de V (diédrique) appelé un **diviseur de faisceau**. Un faisceau traverse la solution de référence jusqu'à un photodétecteur tandis que le second traverse l'échantillon jusqu'à un second photodétecteur apparié au premier. Les deux signaux de sortie sont amplifiés et leur rapport (ou le log de leur rapport) est déterminé électroniquement ou calculé et affiché par le dispositif de lecture.

La **figure 25-20c** représente un appareil à double faisceau dans le temps dans lequel les faisceaux sont formés par un miroir tournant à secteurs qui dirige la totalité du faisceau alternativement à travers la cellule de référence et la cellule de l'échantillon. Les impulsions de rayonnement sont recombinées par un autre miroir à secteurs qui transmet une impulsion et réfléchit l'autre vers le détecteur. On préfère généralement les appareils à double faisceau dans le temps aux appareils à double faisceau dans l'espace à cause de la difficulté d'apparier les deux détecteurs.

Les appareils à double faisceau offrent l'avantage de compenser la plupart des fluctuations à court terme du signal rayonnant de la source. Ils compensent également les importantes variations d'intensité de la source en fonction de la longueur d'onde. En outre, le modèle à double faisceau se prête bien à l'enregistrement en continu des spectres d'absorption.

25B-3 Les appareils multicanaux

Les systèmes à barrettes de photodiodes ou à transfert de charge, présentés dans le paragraphe 25A-4, sont à la base d'appareils multicanaux pour l'absorption UV/visible. Ces appareils sont en général du type à simple faisceau illustré à la **figure 25-21**. Dans les appareils multicanaux, le système dispersif est un spectrographe à réseau placé après la cellule de l'échantillon ou de la référence. La barrette de photodiodes ou le système de détection à couplage de charges est placé dans le plan focal du spectrographe. Ces détecteurs permettent de mesurer un spectre complet en moins de 1 s. Il faut un ordinateur pour enregistrer les spectres. Avec les montages à simple faisceau, le courant d'obscurité de la barrette est mesuré et enregistré dans la mémoire de l'ordinateur. Ensuite, on mesure le spectre de la source que l'on enregistre dans la mémoire après soustraction du courant d'obscurité. Enfin, on mesure le spectre brut de l'échantillon et, après soustraction du courant d'obscurité, on divise les valeurs de l'échantillon par les valeurs de la source à chaque longueur d'onde, et on calcule les absorbances. Les appareils multicanaux peuvent aussi être configurés en spectrophotomètres à double faisceau dans le temps.

La figure 25-21 montre un spectrophotomètre qui peut être commandé par la plupart des PC. Cet appareil (sans ordinateur) coûte environ 10 000€. Plusieurs firmes combinent les systèmes de détecteurs multicanaux avec des sondes à fibre optique qui transportent la lumière de et vers l'échantillon. Ces appareils permettent d'effectuer des mesures dans des endroits distants du spectromètre.

25C LES SPECTROPHOTOMÈTRES INFRAROUGE

En spectroscopie IR, on utilise deux types de spectromètres : ceux de type dispersif et ceux à transformée de Fourier.*

25C-1 Les appareils dispersifs

Les anciens appareils à infrarouge étaient de type dispersif à double faisceau, le plus souvent dans le temps comme dans la figure 25-20c, sauf pour la position du compartiment de la cellule inversée par rapport au monochromateur. Dans la plupart des appareils UV/visible, la cellule est placée entre le monochromateur et le détecteur afin d'éviter toute décomposition photochimique qui pourrait se produire si l'échantillon était exposé

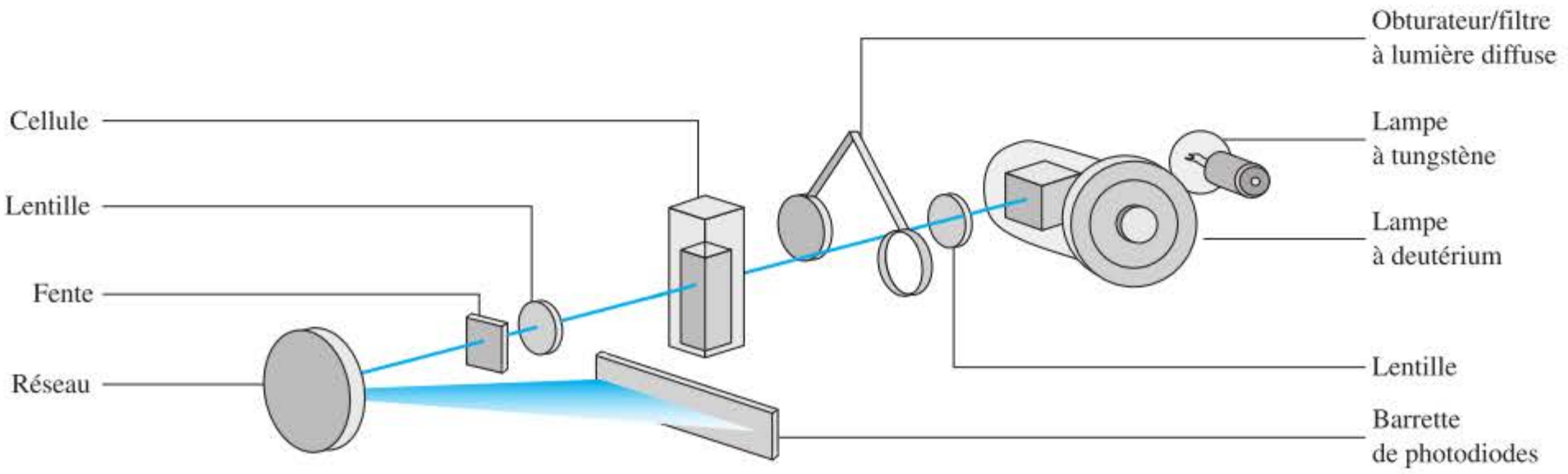


Figure 25-21 Schéma d'un spectromètre multicanal composé d'un spectrographe à réseau et d'un détecteur à barrette de photodiodes.

*N.d.tr. : en anglais : *Fourier transform infrared spectrometer FTIR*.

Science Photo Library/Photo Researchers, Inc.

Albert Abraham Michelson (1852–1931) fut l'un des expérimentateurs les plus doués et inventifs de tous les temps. Diplômé de la *United States Naval Academy*, il devint professeur de physique à l'université de Chicago. Il étudia les propriétés de la lumière et effectua de nombreuses expériences qui sont à la base de notre vue actuelle de l'univers. Il inventa l'interféromètre décrit dans l'encadré 25-7 pour déterminer l'effet du mouvement de la Terre sur la vitesse de la lumière. Pour ses nombreuses inventions et leurs applications à l'étude de la lumière, Michelson reçut le Prix Nobel de Physique en 1907. À l'époque de sa mort, Michelson et ses collaborateurs essayaient de mesurer la vitesse de la lumière dans un tube à vide d'un mile de long situé à Irvine en Californie.

à toute la puissance de la source. Notez que les appareils à barrette de photodiodes évitent ce problème à cause du bref temps d'exposition de l'échantillon au faisceau. Par contre, le rayonnement infrarouge n'est pas assez énergétique pour provoquer une photodécomposition. Dès lors, la plupart des échantillons sont de bons émetteurs de rayonnement IR. C'est pourquoi la cellule est généralement située entre la source et le monochromateur d'un appareil IR.

Comme on l'a vu ci-dessus, les composantes des appareils IR diffèrent considérablement de ceux des appareils UV/visible. Ainsi, les sources IR sont des solides portés à haute température et les détecteurs IR sont sensibles à la chaleur plutôt qu'aux photons. De plus, les parties optiques des appareils IR sont construites à partir de sels polis tels que le chlorure de sodium ou le bromure de potassium.

25C-2 Les appareils à transformée de Fourier

Lors de leur apparition sur le marché au début des années 1970, les spectromètres à transformée de Fourier (FTIR) étaient volumineux, onéreux (plus de 100 000€) et nécessitaient des réglages mécaniques fréquents. C'est pourquoi leur utilisation se limitait à des applications particulières pour lesquelles leurs caractéristiques sans pareilles (grande vitesse, haute résolution, grande sensibilité, excellence de l'exactitude et de la précision de la longueur d'onde) étaient essentielles. Cependant, depuis les années 1990, la taille des spectromètres FTIR a été réduite au modèle de table et ils sont devenus très fiables et d'entretien aisé. De plus, les modèles de base sont maintenant à des prix comparables aux spectromètres dispersifs. C'est pourquoi les spectromètres FTIR ont largement pris la place des appareils dispersifs dans la plupart des laboratoires.

Les appareils à transformée de Fourier ne contiennent aucun élément dispersif, et toutes les longueurs d'onde sont détectées et mesurées simultanément. Au lieu d'un monochromateur, on utilise un interféromètre pour produire des diagrammes d'interférence qui contiennent l'information spectrale infrarouge. On utilise les mêmes types de sources dans les appareils dispersifs et dans les spectromètres FTIR. Les transducteurs sont généralement en sulfate de triglycine, un transducteur pyroélectrique, ou en tellurure de cadmium-mercure, un transducteur photoconducteur. Pour obtenir la puissance rayonnante en fonction de la longueur d'onde, l'interféromètre module le signal de la source de manière à ce qu'il puisse ensuite être décodé par une transformation de Fourier, opération mathématique qui nécessite un ordinateur puissant. La théorie des mesures par transformée de Fourier est présentée dans l'encadré 25-7.[12]

La plupart des spectromètres FTIR de table sont du type à simple faisceau. Pour obtenir le spectre d'un échantillon, on relève d'abord le spectre du bruit de fond par transformée de Fourier de l'interférogramme du bruit de fond (solvant, eau ambiante et dioxyde de carbone). Ensuite, on relève le spectre de l'échantillon. Enfin, on calcule le rapport du spectre de l'échantillon à celui du bruit de fond et on porte l'absorbance ou la transmittance en fonction de la longueur d'onde ou du nombre d'onde. Souvent, dans les appareils de table, on place le spectromètre sous atmosphère de gaz inerte ou d'air sec décarbonaté pour réduire le bruit de fond d'absorption de la vapeur d'eau et du CO_2.

Les appareils à transformée de Fourier détectent simultanément toutes les longueurs d'onde IR. Ils ont une plus grande puissance de collecte de la lumière que les appareils dispersifs, et donc une meilleure précision. Bien que les calculs de la transformée de Fourier soient relativement complexes, on les réalise facilement avec les PC actuels.

Les principaux avantages des appareils FTIR sur les spectromètres dispersifs sont l'amélioration de la vitesse, de la sensibilité, de la puissance de collecte de la lumière, de l'exactitude de l'étalonnage des longueurs d'onde, de la simplicité de la conception mécanique et l'élimination virtuelle des problèmes de lumière diffuse et d'émission IR. À cause de ces avantages, presque tous les nouveaux appareils IR sont des systèmes FTIR.

[12] Voir aussi J. D. Ingle Jr et S. R. Crouch, *Spectrochemical Analysis*, Englewood Cliffs, NJ : Prentice Hall, 1988 ; voir D. A. Skoog, F. J. Holler et S. R. Crouch, *Principles of Instrumental Analysis*, 6e éd., Belmont, CA : Brooks/Cole, 2007.

ENCADRÉ 25-7

Comment fonctionne un spectromètre à transformée de Fourier ?

Les spectromètres infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) utilisent un dispositif astucieux, appelé **interféromètre de Michelson**, qui a été développé il y a de nombreuses années par A. A. Michelson pour effectuer des mesures précises de longueurs d'onde de rayonnements électromagnétiques et faire des mesures de distance incroyablement exactes. Les principes de l'interférométrie s'utilisent dans de nombreux domaines scientifiques tels que la chimie, la physique, l'astronomie et la métrologie, et peuvent s'appliquer dans beaucoup de régions du spectre électromagnétique.

La **figure 25E-6** montre un schéma de l'interféromètre de Michelson. Il consiste en une source de lumière focalisée, à gauche du schéma, un miroir fixe au dessus, un miroir mobile à droite, un diviseur de faisceau et un détecteur. La source de lumière peut être une source continue, comme en spectroscopie FTIR, ou une source monochromatique, comme un laser ou une lampe à arc de sodium pour d'autres usages comme, par exemple, la mesure de distances. Les miroirs sont des plaques de verre ultraplates, polies avec précision et recouvertes d'un film réfléchissant déposé sous vide. Le miroir mobile est généralement monté sur un support linéaire très précis qui lui permet de se déplacer dans le sens du faisceau lumineux tout en lui restant perpendiculaire, comme le montre le schéma.

La clé du dispositif est le **diviseur de faisceau**, en général un miroir partiellement argenté semblable aux miroirs sans tain que l'on voit souvent dans les salles d'interrogatoire de la police. Le diviseur de faisceau permet à une fraction de la lumière qui l'atteint de traverser le miroir, l'autre partie étant réfléchie. Ce dispositif fonctionne dans les deux sens, de sorte que la lumière qui atteint un des deux côtés du diviseur de faisceau est partiellement réfléchie et partiellement transmise.

Pour simplifier, on utilise comme source de lumière la raie bleue d'un laser à ion d'argon. Le faisceau A provenant de la source atteint le diviseur de faisceau qui est incliné à 45° par rapport au faisceau incident. Le diviseur de faisceau est recouvert du côté droit, de sorte que A pénètre dans le verre et est partiellement réfléchi par l'envers du film. Le faisceau A' émerge du diviseur de faisceau et atteint le miroir fixe, où il est à nouveau réfléchi vers le diviseur de faisceau. Une partie du faisceau est alors transmise à travers le diviseur de faisceau vers le détecteur. Bien que le faisceau perde un peu d'intensité à chaque interaction avec le miroir fixe et le diviseur de faisceau, le résultat net est qu'une fraction (le faisceau A') du faisceau incident A arrive au détecteur.

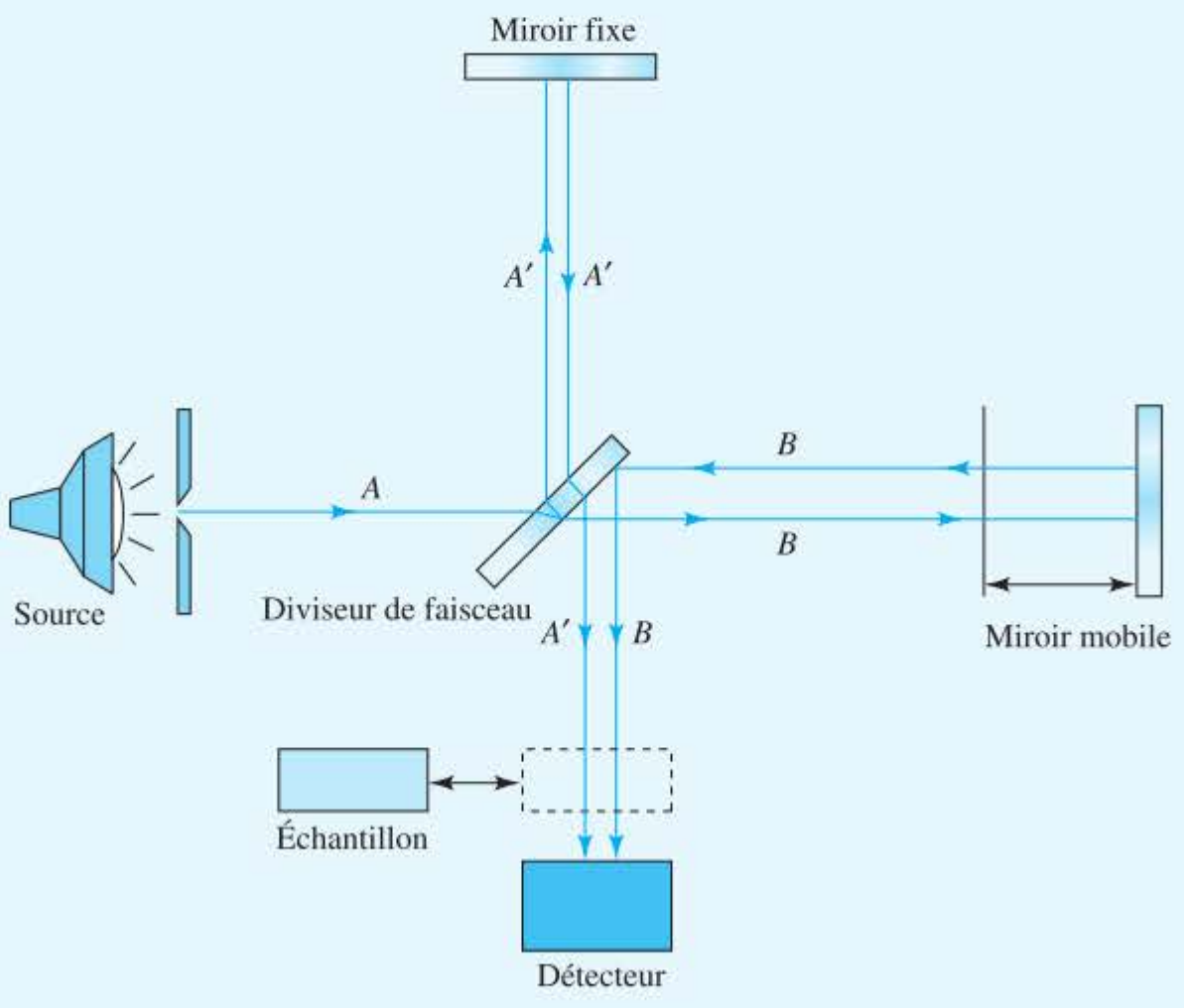


Figure 25E-6 Schéma d'un interféromètre de Michelson. Un faisceau provenant de la source de lumière à gauche est scindé en deux faisceaux par le diviseur de faisceau. Les deux faisceaux parcourent deux trajets séparés et convergent sur le détecteur. Les deux faisceaux *A'* et *B* convergent dans la même région de l'espace et forment une figure d'interférence. Lorsqu'on déplace le miroir mobile de droite, la figure d'interférence se déplace sur le détecteur et module le signal optique. L'interférogramme de référence résultant est enregistré et utilisé comme mesure de la puissance du faisceau incident à toutes les longueurs d'onde. On place ensuite un échantillon absorbant dans le faisceau et on enregistre un interférogramme de l'échantillon. On utilise ensuite les deux interférogrammes pour déterminer le spectre d'absorption de l'échantillon.

Lors de sa première interaction avec le diviseur de faisceau, la fraction du faisceau A qui est transmise, soit le faisceau B, sort à droite vers le miroir mobile. Il est alors réfléchi à gauche vers le diviseur de faisceau, où il est réfléchi vers le détecteur. Si l'alignement est correct, les deux faisceaux A' et B (représentés séparément pour plus de clarté) sont colinéaires et atteignent le détecteur au même endroit.

La finalité globale de l'optique de l'interféromètre est de scinder le faisceau incident en deux faisceaux qui se déplacent dans l'espace suivant des trajets séparés et se recombinent au niveau du détecteur. C'est là que les deux faisceaux, ou fronts d'onde, interagissent pour former une **figure d'interférence** dont l'origine est illustrée sur la **figure 25E-7** qui est une représentation bidimensionnelle de l'interaction entre deux fronts d'onde sphériques. Les faisceaux A' et B convergent et interagissent comme deux sources de lumière ponctuelles représentées dans la partie supérieure de la figure. Lorsque les deux faisceaux interfèrent, ils forment une figure similaire à celle qui est représentée. Des bandes claires apparaissent dans les régions où les ondes interfèrent de manière constructive et des bandes sombres se forment là où se produisent des interférences destructives. Les bandes claires et sombres alternées sont appelées **franges d'interférence**. Elles se présentent sur le détecteur comme l'image de sortie montrée au bas de la figure. Dans les premières versions de l'interféromètre de Michelson, le détecteur était l'œil humain assisté d'un télescope. On pouvait compter ou mesurer les franges à l'aide du télescope.

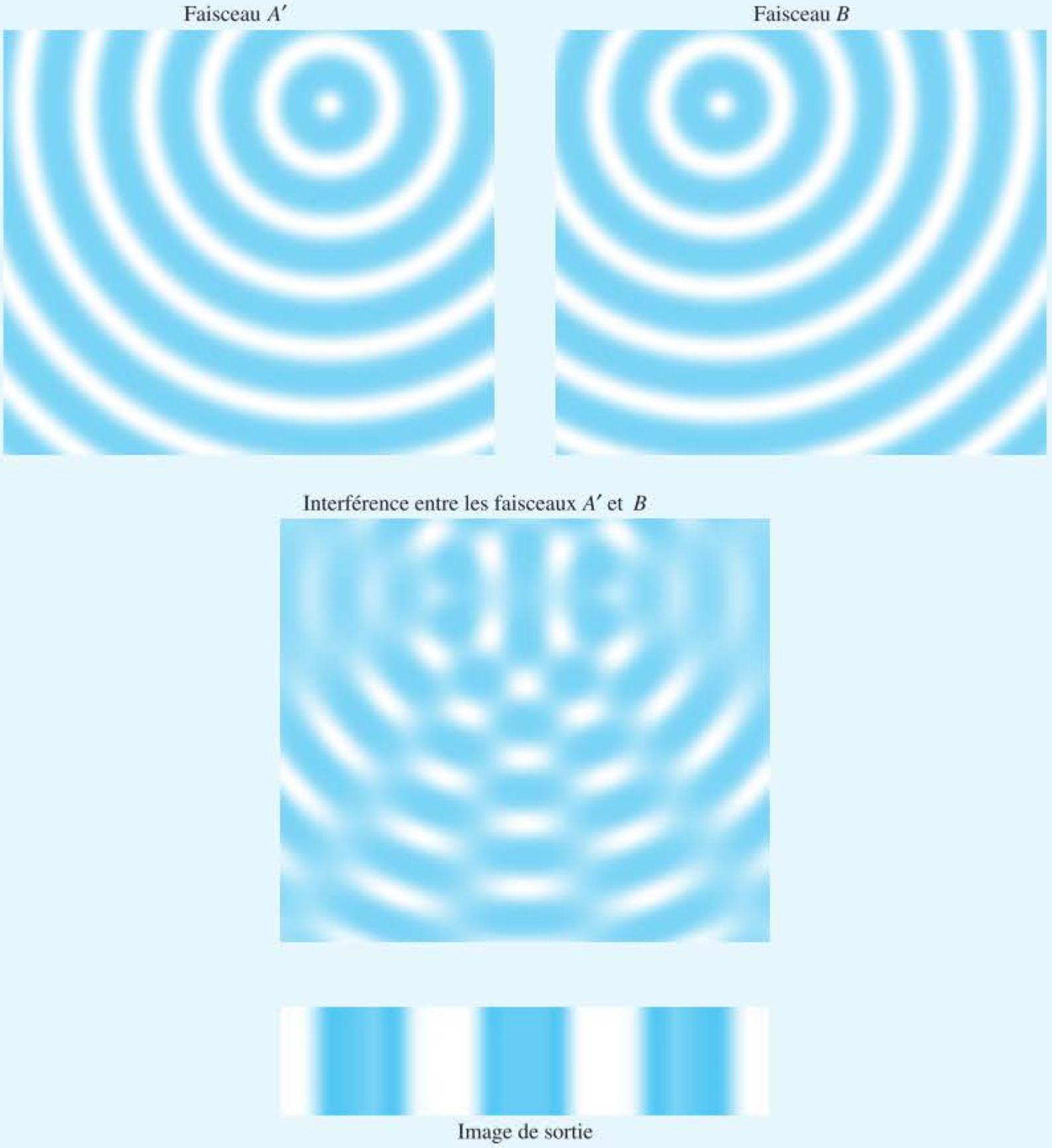


Figure 25E-7 Représentation bidimensionnelle de l'interférence de deux fronts d'onde monochromatiques de même fréquence. Les faisceaux A' et B (en haut) forment la figure d'interférence (au milieu) et les deux fronts d'onde interfèrent de manière constructive et destructive. L'image du bas apparaîtrait à la sortie de l'interféromètre de Michelson perpendiculairement au plan de la figure d'interférence bidimensionnelle.

Lorsqu'on déplace le miroir mobile vers la gauche à vitesse constante, la figure d'interférence balaie progressivement le détecteur alors que le trajet suivi par le faisceau *B* est progressivement raccourci. La forme de la figure d'interférence reste inchangée, mais les positions des interférences constructives et destructives se modifient à mesure que la différence entre les trajets change. Par exemple, pour une longueur d'onde λ de la source laser, si l'on déplace le miroir d'une distance $\lambda/4$, la différence de trajet entre les deux faisceaux varie de $\lambda/2$, et là où l'on avait une interférence constructive, apparaît une interférence destructive. Si l'on déplace de nouveau le miroir de $\lambda/4$, la différence de trajet varie encore de $\lambda/2$, et on retrouve une interférence constructive. À mesure que le miroir se déplace, les deux fronts d'onde glissent dans l'espace l'un par rapport à l'autre, et les franges claires et foncées balaient le détecteur comme l'illustre la **figure 25E-8a**. Au niveau du détecteur, on trouve le profil d'intensité sinusoïdal montré sur la **figure 25E-8b**. Ce profil est appelé un **interférogramme**. Le résultat net du mouvement uniforme constant du miroir est que l'intensité de la lumière à la sortie de l'interféromètre est **modulée**, ou varie systématiquement, d'une manière contrôlée avec précision, comme le montre la figure. En pratique, il n'est pas très facile de déplacer le miroir de l'interféromètre à une vitesse constante contrôlée avec précision. Il y a un moyen beaucoup plus précis de contrôler le mouvement du miroir en utilisant un second interféromètre.[13] Dans cet exemple, on suppose qu'on peut mesurer et/ou contrôler le mouvement du miroir et compenser par ordinateur tout mouvement non uniforme.

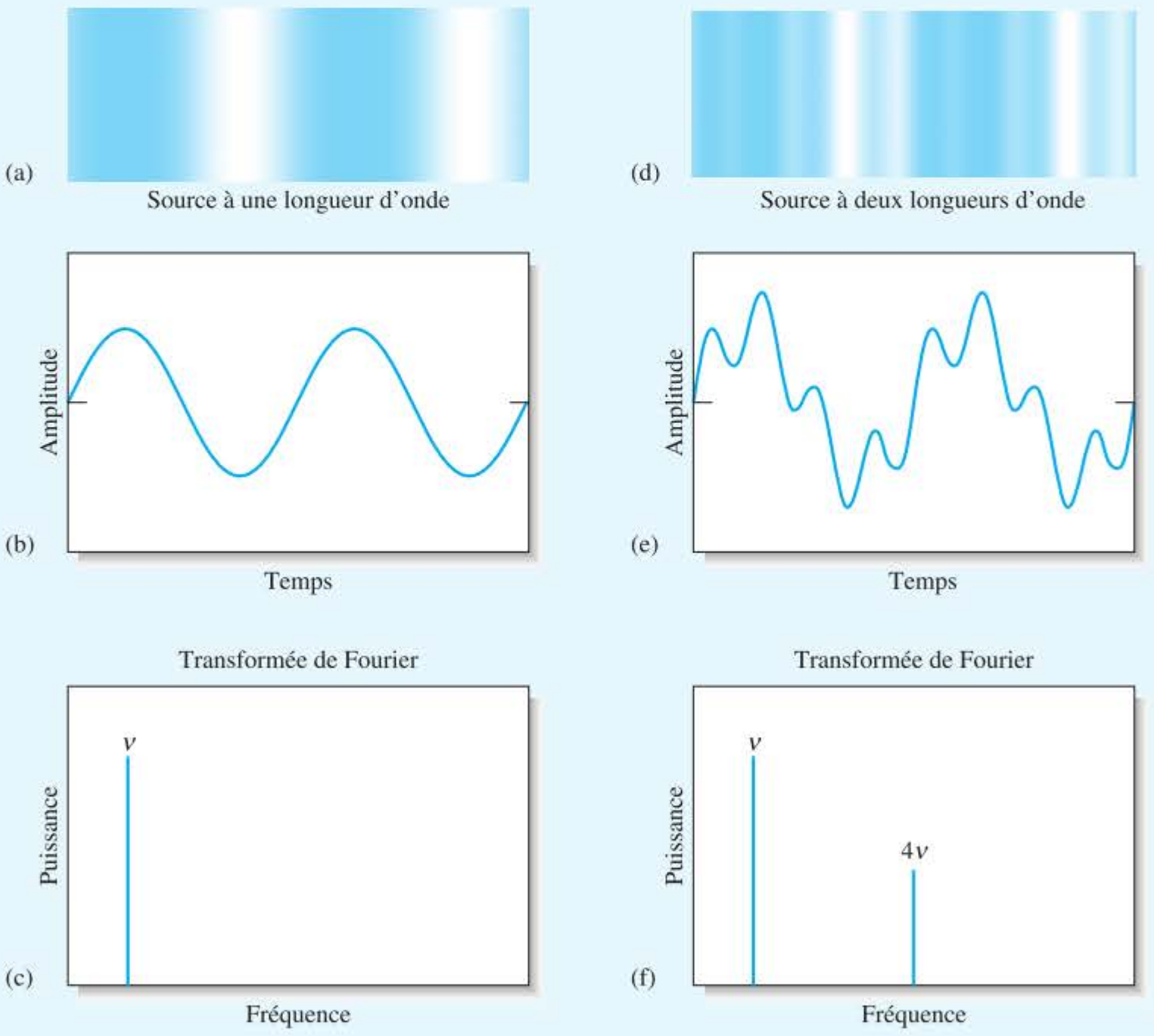


Figure 25E-8 Formation d'interférogrammes à la sortie de l'interféromètre de Michelson. (a) Figure d'interférence à la sortie de l'interféromètre à partir d'une source monochromatique. (b) Signal sinusoïdal produit au détecteur à partir de la figure en (a). (c) Spectre de fréquence de la source monochromatique résultant de la transformée de Fourier du signal en (b). (d) Figure d'interférence à la sortie de l'interféromètre à partir d'une source à deux couleurs. (e) Signal complexe produit par la figure d'interférence en (d) atteignant le détecteur. (f) Spectre de fréquences de la source à deux couleurs.

[13] D. A. Skoog, F. J. Holler et S. R. Crouch, *Principles of Instrumental Analysis,* 6e éd., chapitres 5 et 16, p. 440, Belmont, CA : Brooks/Cole, 2007.

On a établi qu'un interféromètre de Michelson utilisant une source lumineuse monochromatique produit au détecteur un signal variant de manière sinusoïdale lorsqu'on déplace le miroir à vitesse constante. Il faut à présent étudier ce que devient le signal une fois qu'il est enregistré. Bien que les caractéristiques des interféromètres de Michelson soient bien connues depuis plus d'un siècle, et que le traitement mathématique des données ait été développé depuis près de deux siècles, on n'a pu utiliser le dispositif en spectroscopie de routine que grâce (1) à l'avènement d'ordinateurs puissants et peu coûteux et (2) au développement de méthodes de calcul permettant d'effectuer une quantité énorme de calculs relativement simples pour traiter les données obtenues lors d'expériences d'interférométrie. En bref, les principes de l'analyse de Fourier disent que toute onde peut être représentée par une série d'ondes sinusoïdales et, réciproquement, que toute combinaison d'ondes sinusoïdales peut être décomposée en une série de sinusoïdes de fréquence connue. On peut appliquer cette idée aux résultats de l'interféromètre de Michelson montrés sur la figure 25E-8b.

Si l'on soumet le signal de la figure à l'analyse de Fourier en utilisant un algorithme appelé la transformée de Fourier rapide (*Fast Fourier Transform FFT*), on obtient le spectre de fréquences illustré sur la **figure 25E-8c**. Notez que l'onde de départ de la figure 25E-8b est un signal qui dépend du temps, alors que le signal de sortie résultant dépend de la fréquence. En d'autres termes, la FFT transforme des signaux d'amplitude dans le **domaine du temps** en signaux de puissance dans le **domaine des fréquences**. Puisque le signal sortant de l'interféromètre est une onde sinusoïdale à une seule fréquence, le spectre de fréquences montre un pic unique de fréquence v, la fréquence de l'onde sinusoïdale de départ. Cette fréquence est proportionnelle à la fréquence optique émise par la source laser, mais de valeur beaucoup plus faible, de sorte qu'elle peut être mesurée et manipulée à l'aide de l'électronique moderne. On modifie à présent l'interféromètre de manière à obtenir une seconde onde sinusoïdale à la sortie, par exemple en ajoutant simplement une seconde longueur d'onde à la source lumineuse. Expérimentalement, un second laser ou une autre source de lumière monochromatique à l'entrée du monochromateur fournit un faisceau qui comprend seulement deux longueurs d'onde.

Par exemple, on suppose que la deuxième longueur d'onde vaut un quart de la première, donc que la fréquence de la seconde vaut $4v$. Supposons aussi que son intensité est la moitié de l'intensité de la source initiale. Le signal de sortie sera dès lors un peu plus complexe que dans l'exemple d'une seule longueur d'onde, comme le montre la **figure 25E-8d**. Le signal du détecteur apparaît comme la somme de deux ondes sinusoïdales (**figure 25E-8e**). On applique alors la FFT au signal sinusoïdal pour obtenir le spectre de fréquence de la **figure 25E-8f**. Ce spectre ne révèle que deux fréquences à v et $4v$, et les hauteurs relatives des deux pics de fréquence sont proportionnelles aux amplitudes des deux ondes sinusoïdales constituant le signal initial. Les deux fréquences correspondent aux deux longueurs d'onde de la source lumineuse de l'interféromètre, et la FFT a révélé les intensités de la source à ces deux longueurs d'onde.

Pour illustrer l'utilisation pratique de l'interféromètre de Michelson, on place une source continue de rayonnement infrarouge (voir **figure 25E-9a**) contenant un très grand nombre de longueurs d'onde à l'entrée de l'interféromètre. Lorsque le miroir se déplace, toutes les longueurs d'onde sont modulées simultanément, ce qui produit l'interférogramme très intéressant montré sur la **figure 25E-9b**. Cet interférogramme contient toute l'information requise dans une expérience spectroscopique en ce qui concerne l'intensité de la source lumineuse à toutes les longueurs d'onde qui la composent.

Comme on l'a évoqué dans le paragraphe précédent, il est avantageux d'acquérir des informations sur l'intensité de cette manière plutôt qu'à l'aide d'un spectromètre à balayage.[14] D'abord, on y gagne en vitesse. On peut déplacer le miroir en

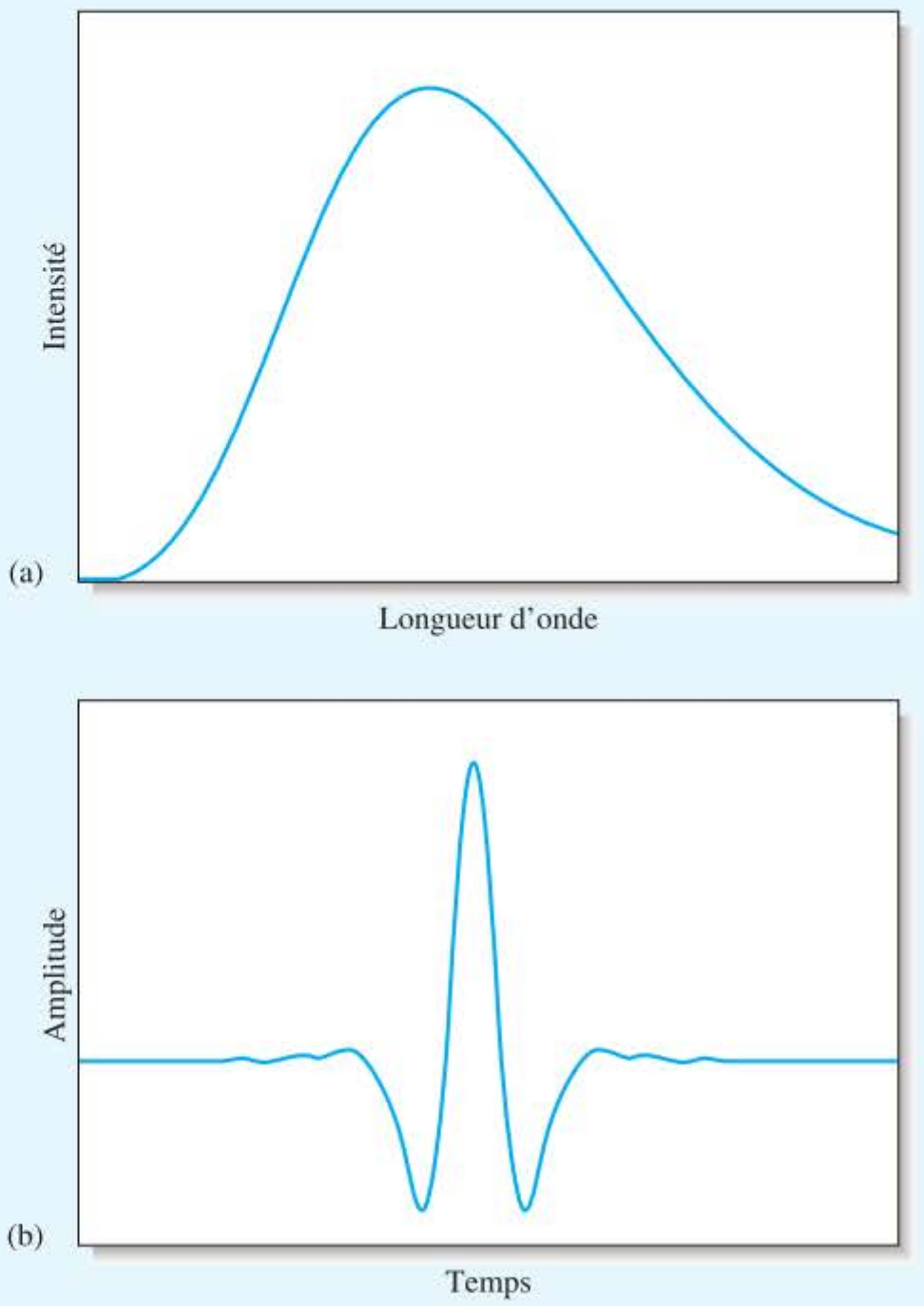


Figure 25E-9 (a) Spectre d'une source de lumière continue. (b) Interférogramme de la source lumineuse en (a) produite à la sortie de l'interféromètre de Michelson.

[14] J. D. Ingle Jr et S. R. Crouch, *Spectrochemical Analysis*, Englewood Cliffs, NJ : Prentice Hall, 1988, p. 425-426.

quelques secondes et l'ordinateur couplé au détecteur recueille toutes les données nécessaires au cours du balayage du miroir. En quelques secondes de plus, l'ordinateur peut effectuer la FFT et produire le spectre de fréquences contenant toute l'information sur les intensités. Ensuite, l'**avantage de Fellgett** suggère que les interféromètres de Michelson sont à même de produire des rapports signal-bruit en un temps plus court que les spectromètres à dispersion équivalents. Enfin, le débit, ou l'**avantage de Jacquinot**, permet à 10 à 200 fois plus de rayonnement de traverser un échantillon qu'un spectromètre à dispersion classique. Ces avantages sont souvent compensés par une moindre sensibilité des détecteurs utilisés par les spectromètres FTIR. Dans ces circonstances, la vitesse de mesure, la simplicité et la fiabilité des spectromètres FTIR sont de première importance. Ces sujets seront abordés plus en détail dans le chapitre 26.

À ce stade de la discussion du spectromètre FTIR, on vient de montrer que l'interféromètre de Michelson peut fournir des informations sur l'intensité d'une source lumineuse en fonction de la longueur d'onde. On peut obtenir le spectre d'un échantillon en relevant d'abord un interférogramme de référence de la source sans échantillon, comme le montre la figure 25E-6. On place ensuite l'échantillon sur le trajet du rayonnement indiqué par la flèche et le rectangle hachuré dans la figure, puis on déplace le miroir et on obtient un deuxième interférogramme. En spectrométrie FTIR, l'échantillon absorbe le rayonnement infrarouge, ce qui atténue le faisceau dans l'interféromètre. On calcule alors la différence entre le deuxième interférogramme (avec l'échantillon) et l'interférogramme de référence. Puisque la différence ne dépend que de l'absorption de rayonnement par l'échantillon, on effectue la FFT sur les données résultantes, ce qui donne le spectre IR de l'échantillon. On aborde un exemple spécifique de ce processus dans le chapitre 26. Enfin, notez que la FFT peut s'effectuer à l'aide d'un ordinateur personnel de base, muni du logiciel approprié. Un grand nombre de logiciels tels que Mathcad, Mathematica, Matlab et même l'utilitaire d'analyse d'Excel contiennent des fonctions d'analyse de Fourier. Ces outils sont largement utilisés en science et en ingénierie pour un grand nombre de traitement de signaux.[15]

SUR LE WEB

Utilisez un moteur de recherche pour trouver des firmes qui fabriquent des monochromateurs. Naviguez sur plusieurs sites web de ces firmes afin de trouver un monochromateur UV/visible de type Czerny-Turner qui a une résolution meilleure que 0,1 nm. Notez plusieurs autres spécifications importantes des monochromateurs, et donnez leur signification et comment elles affectent la qualité des mesures spectroscopiques analytiques. À partir des spécifications et, si possible, des prix, déterminez les facteurs qui ont l'effet le plus significatif sur le coût des monochromateurs.

QUESTIONS ET PROBLÈMES

25-1. Décrivez les différences entre les dispositifs suivants et donnez les avantages des uns par rapport aux autres :

*(a) photodiodes à semi-conducteurs et tubes photoélectriques pour détecter le rayonnement électromagnétique

(b) tubes photoélectriques et tubes photomultiplicateurs

*(c) filtres et monochromateurs pour sélectionner une longueur d'onde

(d) spectrophotomètres conventionnels et à barrettes de diode

25-2. Définissez l'expression *bande passante d'un filtre.*

***25-3.** Pourquoi les analyses quantitatives et qualitatives requièrent-elles souvent différentes largeurs de fente du monochromateur ?

25-4. Pourquoi les tubes photomultiplicateurs ne conviennent-ils pas pour la détection du rayonnement infrarouge ?

***25-5.** Pourquoi introduit-on parfois de l'iode dans une lampe à filament de tungstène ?

25-6. Décrivez les différences entre les dispositifs suivants et donnez les avantages des uns par rapport aux autres :

*(a) spectrophotomètres et photomètres

(b) spectrographes et polychromateurs

*(c) monochromateurs et polychromateurs

(d) appareils à simple et à double faisceau pour les mesures d'absorbance

25-7. La loi de déplacement de Wien établit que la longueur d'onde maximale en micromètres pour le rayonnement du corps noir est donnée par

$$\lambda_{max} T = 2{,}90 \cdot 10^3$$

15 D. A. Skoog, F. J. Holler et S. R. Crouch, *Principles of Instrumental Analysis,* 6e éd., Belmont, CA : Brooks/Cole, 2007, p. 98-103.

où T est la température en kelvins. Calculez la longueur d'onde maximale pour un corps noir chauffé à *(a) 4000 K, (b) 3000 K, *(c) 2000 K et (d) 1000 K.

25-8. La loi de Stefan établit que l'énergie totale E_t émise par un corps noir par unité de temps et par unité d'aire est donnée par

$$E_t = \alpha T^4$$

où α vaut $5{,}69 \cdot 10^{-8}$ W/m^2 K^4. Calculez l'énergie totale émise en W/m^2 pour les corps noirs décrits dans le problème 25-7.

***25-9.** Les relations données dans les problèmes 25-7 et 25-8 peuvent apporter une aide dans la résolution des questions suivantes.
(a) Calculez la longueur d'onde d'émission maximale d'une lampe à filament de tungstène fonctionnant à 2870 K et à 3000 K.
(b) Calculez l'énergie totale émise par l'ampoule en W/cm^2.

25-10. Quelles sont les conditions minimales requises pour obtenir des résultats reproductibles avec un spectrophotomètre à simple faisceau ?

***25-11.** À quoi sert (a) le réglage de T à 0% et (b) le réglage de T à 100% d'un spectrophotomètre ?

25-12. Quels paramètres expérimentaux faut-il contrôler pour obtenir des valeurs d'absorbance reproductibles ?

***25-13.** Quels sont les principaux avantages des appareils à transformée de Fourier IR par rapport aux appareils dispersifs ?

25-14. Un photomètre qui a une réponse linéaire au rayonnement a donné une valeur de 625 mV avec un blanc sur le trajet lumineux et 149 mV lorsque le blanc a été remplacé par une solution absorbante. Calculez
*(a) le pourcentage de transmittance et l'absorbance de la solution absorbante.
(b) la transmittance attendue si la concentration en absorbant vaut la moitié de celle de la solution originale.
*(c) la transmittance attendue si on double le trajet lumineux dans la solution originale.

25-15. Un photomètre portable qui a une réponse linéaire au rayonnement a enregistré 75,9 µA avec un blanc sur le trajet lumineux. Le remplacement du blanc par une solution absorbante donne une réponse de 23,5 µA. Calculez
(a) le pourcentage de transmittance de la solution échantillon.
*(b) l'absorbance de la solution échantillon.
(c) la transmittance attendue pour une solution dans laquelle la concentration en absorbant vaut un tiers de celle de l'échantillon original.
*(d) la transmittance attendue pour une solution qui a une concentration double de celle de la solution échantillon.

25-16. Pourquoi une lampe au deutérium produit-elle un spectre continu et non un spectre de raies dans l'ultraviolet ?

***25-17.** Quelles sont les différences entre un détecteur de photons et un détecteur de chaleur ?

25-18. Décrivez la différence conceptuelle de base entre un spectromètre servant à des mesures d'absorption et un spectromètre servant à des études d'émission.

***25-19.** Décrivez en quoi un photomètre d'absorption et un photomètre de fluorescence diffèrent l'un de l'autre.

25-20. Quelles sont les données nécessaires pour décrire les caractéristiques d'un filtre interférentiel ?

25-21. Définissez
*(a) transducteur.
(b) courant d'obscurité.
*(c) semi-conducteur de type *n*.
(d) porteur de charge majoritaire.
*(e) couche d'appauvrissement.
(f) rayonnement diffusé (dans un monochromateur).

25-22. On doit construire un filtre interférentiel pour isoler la bande d'absorption de CS_2 à 4,54 µm.
(a) Si le dosage doit se baser sur l'interférence de premier ordre, quelle doit être l'épaisseur de la couche diélectrique (indice de réfraction 1,34) ?
(b) Quelles autres longueurs d'onde seront transmises ?

25-23. On a obtenu les données suivantes à l'aide d'un spectrophotomètre à barrette de diodes au cours d'une expérience de mesure du spectre du complexe Co(II)-EDTA. La colonne $P_{solution}$ donne le signal relatif obtenu avec une solution d'échantillon après soustraction du courant d'obscurité. La colonne $P_{solvant}$ est le signal de référence obtenu avec seulement le solvant dans la cellule après soustraction du courant d'obscurité. Calculez la transmittance et l'absorbance à chaque longueur d'onde. Tracez le spectre du composé.

Longueur d'onde/nm	$P_{solvant}$	$P_{solution}$
350	0,002689	0,002560
375	0,006326	0,005995
400	0,016975	0,015143
425	0,035517	0,031648
450	0,062425	0,024978
475	0,095374	0,019073
500	0,140567	0,023275
525	0,188984	0,037448
550	0,263103	0,088537
575	0,318361	0,200872
600	0,394600	0,278072
625	0,477018	0,353525
650	0,564295	0,468281
675	0,655066	0,611062
700	0,739180	0,704126
725	0,813694	0,777466
750	0,885979	0,863224
775	0,945083	0,921446
800	1,000000	0,977237

25-24. Problème-défi. Horlick a décrit les principes mathématiques de la transformée de Fourier, les a interprétés graphiquement et a expliqué comment les utiliser en spectroscopie analytique.[16] Lisez l'article et répondez aux questions suivantes.

(a) Définissez le *domaine de temps* et le *domaine de fréquence.*

(b) Écrivez les équations de l'intégrale de Fourier et de sa transformation, et définissez chacun des termes de l'équation.

(c) L'article donne les signaux dans le domaine de temps d'une onde cosinusoïdale à 32 cycles, à 21 cycles et à 10 cycles, ainsi que la transformés de Fourier de ces signaux. Comment la forme du signal dans le domaine de fréquence change-t-elle lorsqu'on modifie le nombre de cycles de l'onde de départ ?

(d) L'auteur décrit le phénomène d'*amortissement.* Quel effet l'amortissement a-t-il sur les ondes cosinusoïdales initiales ? Quel effet a-t-il sur les transformées de Fourier résultantes ?

(e) Qu'est-ce qu'une fonction de résolution ?

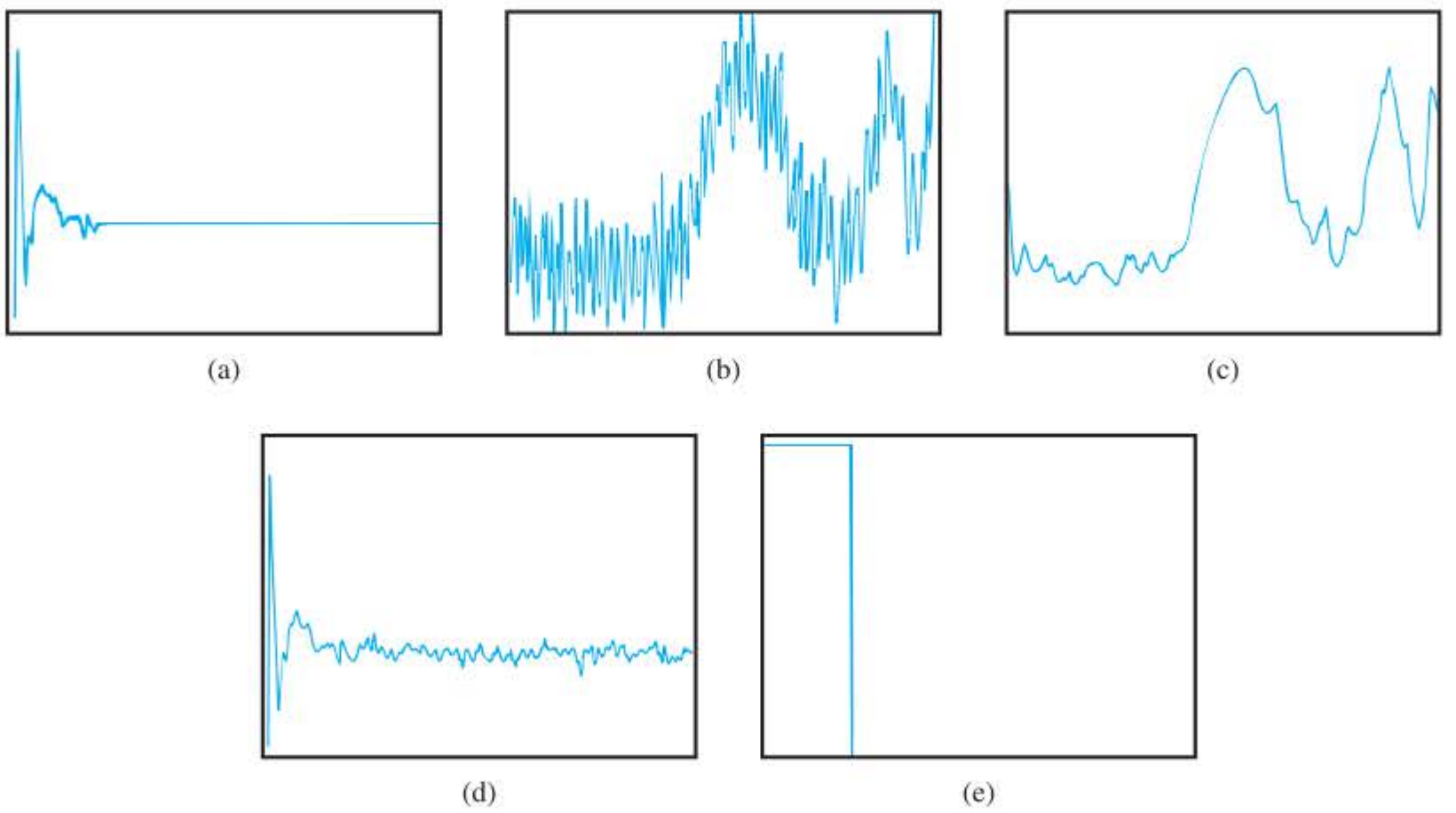
(f) Qu'est ce que le processus de convolution ?

(g) Discutez comment le choix de la fonction de résolution peut affecter l'aspect d'un spectre.

(h) On peut utiliser la convolution pour réduire la quantité de bruit d'un spectre qui en contient beaucoup. Considérez les graphiques suivants dans les domaines de temps et de fréquence. Complétez les axes des cinq graphiques. Par exemple, sur le graphique (b), il faut noter l'amplitude en fonction du temps. Indiquez si chaque graphique donne un signal appartenant au domaine de temps ou au domaine de fréquence.

(i) Décrivez les relations mathématiques entre les graphiques. Par exemple, comment peut-on obtenir le graphique (a) à partir des graphiques (d) et (e) ?

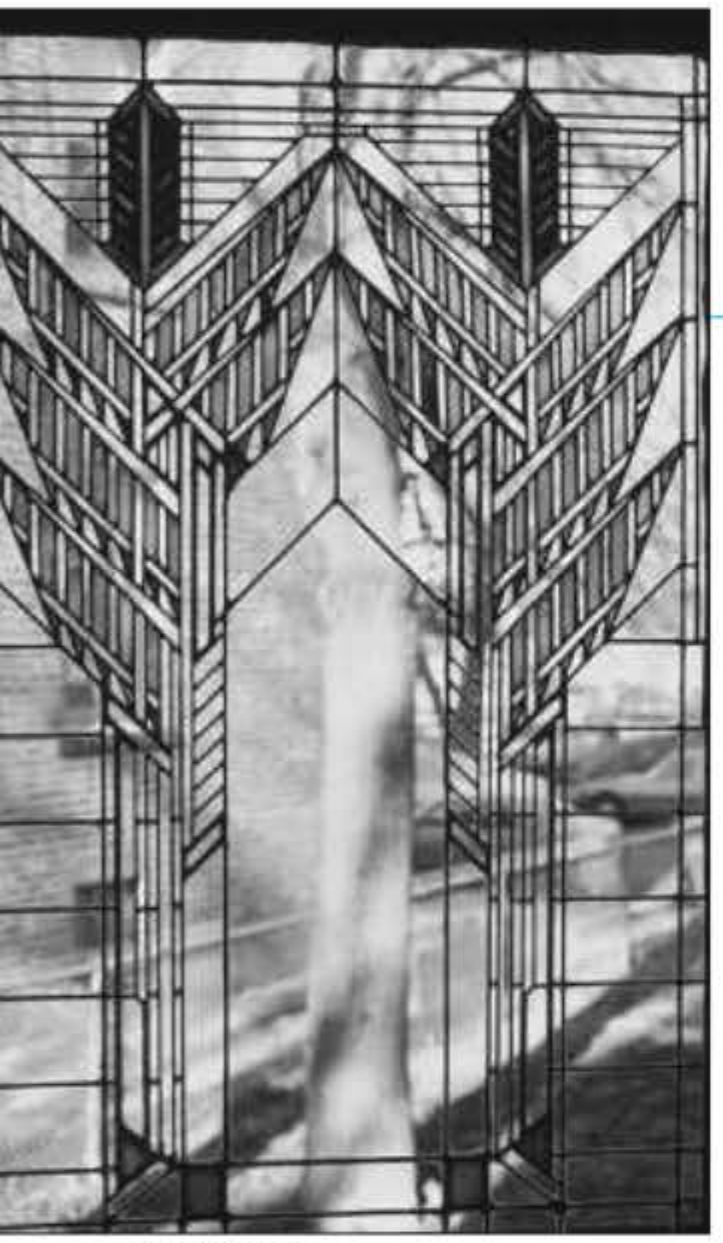
(j) Discutez de l'importance pratique de pouvoir réduire le bruit des signaux spectroscopiques.



[16]G. Horlick, *Anal. Chem.*, **1971**, *43(8)*, 61A-66A, **DOI**: 10.1021/ac60303a029.

CHAPITRE 26

La spectroscopie d'absorption moléculaire



© Thomas A. Heinz

La fabrication du verre est une technologie des plus anciennes qui date du néolithique, il y a environ 10 000 ans. Le verre ordinaire est incolore parce que les électrons de valence dans la structure du silicate ne reçoivent pas assez d'énergie de la lumière visible pour être excités de leur état fondamental à la bande de conduction. Les Égyptiens développèrent la fabrication du verre au deuxième millénaire avant J.C. et apprirent à lui ajouter de nombreux composants pour fabriquer du verre coloré. Ces additifs contiennent souvent des métaux de transition qui permettent d'atteindre des niveaux d'énergie tels qu'il se produit une absorption de lumière et que le verre se colore. On utilise beaucoup le verre coloré en art et en architecture comme, par exemple, dans le vitrail montré ici. On emploie la spectroscopie optique pour caractériser les verres colorés en enregistrant leur spectre d'absorption. Cette information peut s'utiliser dans divers domaines comme en histoire de l'art pour caractériser, identifier et retrouver l'origine et l'histoire d'œuvres d'art, en archéologie pour explorer les origines de l'humanité, et en science médico-légale pour corréler les preuves dans les enquêtes criminelles.

L'absorption de l'ultraviolet, du visible et de l'infrarouge est largement utilisée pour l'identification et le dosage d'innombrables espèces inorganiques, organiques et biochimiques.[1] La spectroscopie d'absorption moléculaire ultraviolet/visible s'emploie surtout en analyse quantitative et s'utilise probablement plus que toute autre méthode dans les laboratoires d'analyses chimiques ou médicales. La spectroscopie d'absorption infrarouge est un outil puissant pour déterminer la structure de composés inorganiques et organiques. De plus, elle joue actuellement un rôle important en analyse quantitative, surtout dans le domaine de la pollution environnementale.

26A SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION MOLÉCULAIRE DANS L'ULTRAVIOLET ET LE VISIBLE

Plusieurs types d'espèces moléculaires absorbent les rayonnements ultraviolet et visible. On peut utiliser l'absorption moléculaire par ces espèces pour des analyses qualitatives et quantitatives. On emploie aussi l'absorption UV-visible pour suivre des titrages et étudier la composition des ions complexes. Dans le chapitre 30, on

[1] Pour un traitement plus détaillé de la spectroscopie d'absorption, voir E. J. Meehan, dans *Treatise on Analytical Chemistry*, 2e éd., P. J. Elving, E. J. Meehan et I. M. Kolthoff, éds., partie I, vol. 7, chapitre 2,. New York : Wiley, 1981 ; C. Burgess et A. Knowles, éds., *Techniques in Visible and Ultraviolet Spectrometry,* vol. 1, New York : Chapman and Hall, 1981 ; J. D. Ingle Jr. et S. R. Crouch, *Spectrochemical Analytsis*, chapitres 12-14, Englewood Cliffs, NJ : Prentice Hall, 1988 ; D. A. Skoog, F. J. Holler et S. R. Crouch, *Principles of Instrumental Analysis*, 6e éd., chapitres 13, 14, 16, 17, Belmont, CA : Brooks/Cole, 2007.

décrit l'utilisation de la spectrométrie d'absorption pour suivre quantitativement la cinétique des réactions chimiques.

26A-1 Les espèces absorbantes

Comme on l'a noté dans le paragraphe 24C-2, l'absorption de rayonnement ultraviolet et visible par des molécules se traduit généralement par des bandes d'absorption électronique qui sont toutes constituées de nombreuses raies discrètes mais accolées. Chaque raie résulte de la transition d'un électron de l'état fondamental à l'un des nombreux états énergétiques roto-vibrationnels associés à chaque état électronique excité. Puisqu'il y a abondance d'états roto-vibrationnels et que leurs énergies ne diffèrent que très légèrement, le nombre de raies contenues dans une bande est très grand et leur espacement infime.

Une bande est constituée d'un très grand nombre de raies roto-vibrationnelles accolées. Les énergies associées à ces raies diffèrent très peu l'une de l'autre.

Comme on l'a vu sur la figure 24-14a, le spectre d'absorption visible de la vapeur de tétrazine-1,2,4,5 montre la structure fine liée aux nombreux niveaux de rotation et de vibration associés aux divers états électroniques excités de cette molécule aromatique. À l'état gazeux, la distance entre les molécules individuelles de tétrazine est suffisante pour permettre leurs libres vibration et rotation, et on observe de nombreuses raies d'absorption individuelles résultant du grand nombre d'états roto-vibrationnels. Toutefois, à l'état liquide ou en solution, les molécules de tétrazine ont peu de liberté de rotation et les raies dues aux différences de niveaux d'énergie rotationnels s'estompent. De plus, la présence de molécules de solvant autour des molécules de tétrazine modifie de manière irrégulière les énergies des différents états vibrationnels, et l'énergie d'un état donné d'un échantillon de molécules de soluté prend la forme d'un seul pic élargi. Cet effet est plus prononcé dans les solvants polaires, comme l'eau, que dans les milieux hydrocarbonés non polaires. L'effet de solvant est illustré par les figures 24-14b et c.

L'absorption par les composés organiques

L'absorption de rayonnement par les molécules organiques dans le domaine de longueurs d'onde compris entre 180 et 780 nm résulte des interactions des photons avec les électrons qui participent directement à la formation de la liaison (et qui sont donc associés à plus d'un atome) ou avec ceux qui sont localisés sur des atomes tels que l'oxygène, le soufre, l'azote et les halogènes.

La longueur d'onde d'absorption d'une molécule organique dépend de l'énergie de liaison de ses électrons. Les électrons des liaisons simples carbone-carbone ou carbone-hydrogène sont si fortement liés que leur excitation nécessite une énergie correspondant à l'ultraviolet lointain, en dessous de 180 nm. Les spectres des liaisons simples ne sont guère exploités à des fins analytiques en raison des difficultés expérimentales inhérentes à ce domaine. Ces difficultés résultent du fait que le quartz et les composantes atmosphériques absorbent dans cette région, ce qui nécessite des spectrophotomètres sous vide dont les éléments optiques sont en fluorure de lithium.

Les électrons impliqués dans les liaisons doubles ou triples des molécules organiques ne sont pas aussi fortement liés et sont donc plus aisément excitables par les rayonnements électromagnétiques. Les espèces qui possèdent des liaisons insaturées présentent donc généralement des pics d'absorption utilisables. Les groupements fonctionnels organiques insaturés qui absorbent dans l'ultraviolet et le visible sont appelés des **chromophores**. Le **tableau 26-1** présente les chromophores les plus courants, ainsi que la longueur d'onde à laquelle ils absorbent. Les valeurs de la position et de l'intensité des pics ne sont données qu'à titre indicatif, car elles sont toutes deux influencées par les effets du solvant et par d'autres particularités structurelles de la molécule. De plus, la conjugaison de deux chromophores (ou davantage) tend à déplacer les maxima des pics vers de plus grandes longueurs d'onde. Enfin, les effets vibrationnels élargissent les pics d'absorption dans

Les **chromophores** sont des groupements fonctionnels organiques insaturés qui absorbent dans le domaine ultraviolet ou visible.

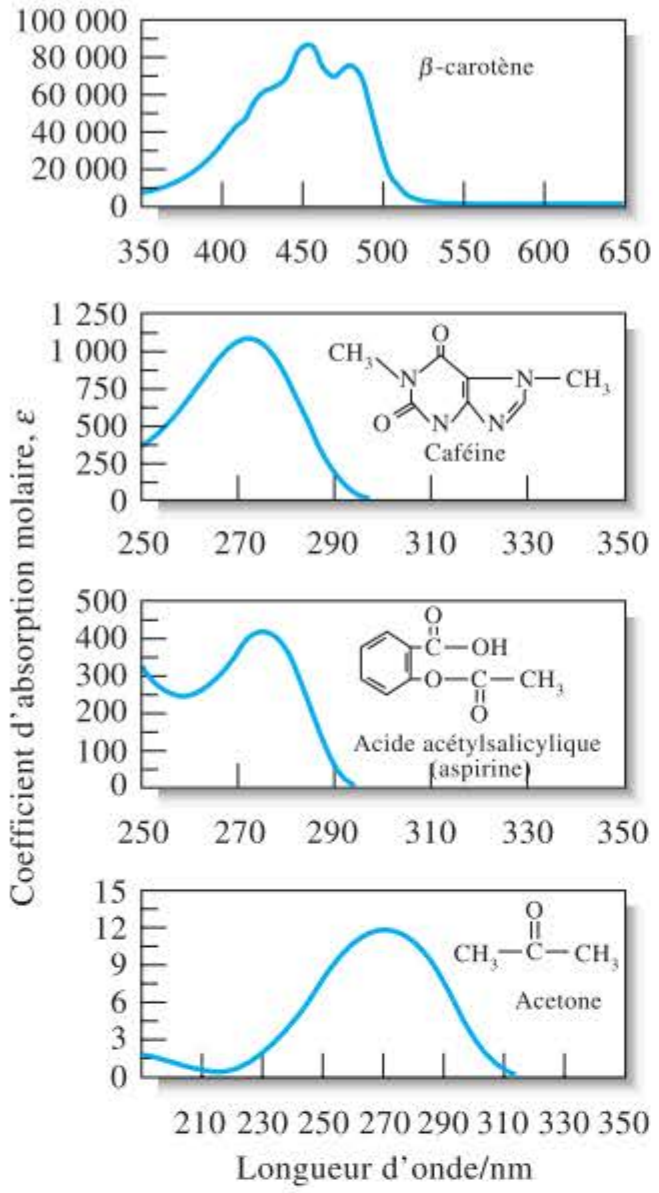


Figure 26-1 Spectres d'absorption de quelques composés organiques.

TABLEAU 26-1

Caractéristiques d'absorption de quelques chromophores organiques courants

Chromophore	Exemple	Solvant	λ_{max}/nm	ε_{max}
Alcène	$C_6H_{13}CH{=}CH_2$	*n*-heptane	177	13 000
Alcène conjugué	$CH_2{=}CHCH{=}CH_2$	*n*-heptane	217	21 000
Alcyne	$C_5H_{11}C{\equiv}C{-}CH_3$	*n*-heptane	178	10 000
			196	2000
			225	160
Carbonyle	CH_3CCH_3 (O)	*n*-hexane	186	1000
			280	16
	CH_3CH (O)	*n*-hexane	180	grand
			293	12
Carboxyle	CH_3COH (O)	éthanol	204	41
Amido	CH_3CNH_2 (O)	eau	214	60
Azo	$CH_3N{=}NCH_3$	éthanol	339	5
Nitro	CH_3NO_2	iso-octane	280	22
Nitroso	C_4H_9NO	éther éthylique	300	100
			665	20
Nitrate	$C_2H_5ONO_2$	dioxane	270	12
Aromatique	Benzène	*n*-hexane	204	7900
			256	200

l'ultraviolet et le visible, ce qui rend souvent difficile la localisation précise du maximum. La **figure 26-1** montre quelques spectres de composés organiques.

Les composés organiques saturés qui contiennent des hétéroatomes tels que l'oxygène, l'azote, le soufre ou les halogènes, possèdent des doublets électroniques non liants qui peuvent être excités dans le domaine de 170 à 250 nm. Le **tableau 26-2** en donne quelques exemples. Certains de ces composés, tels que les alcools et les éthers, sont couramment utilisés comme solvants, et leur absorption dans cette région empêche de mesurer l'absorption d'analytes à des longueurs d'onde plus courtes que 180 à 200 nm. Parfois, on utilise l'absorption dans cette région pour doser les composés halogénés ou sulfurés.

TABLEAU 26-2

Absorption par des composés organiques saturés contenant des hétéroatomes

Composé	λ_{max}/nm	ε_{max}
CH_3OH	167	1480
$(CH_3)_2O$	184	2520
CH_3Cl	173	200
CH_3I	258	365
$(CH_3)_2S$	229	140
CH_3NH_2	215	600
$(CH_3)_3N$	227	900

L'absorption par les espèces inorganiques

En général, les ions et les complexes des éléments des deux premières séries de transition absorbent de larges bandes de rayonnement visible dans au moins un de leurs états d'oxydation et sont donc colorés (voir, par exemple, **figure 26-2**). L'absorption implique des transitions entre des orbitales *d* peuplées et virtuelles dont les énergies dépendent des ligands unis aux ions métalliques. Les différences d'énergie entre ces orbitales *d* (et donc la position du pic d'absorption correspondant) dépendent de la position de l'élément dans le tableau périodique, de son état d'oxydation et de la nature du ligand.

Les spectres d'absorption des ions des lanthanides et des actinides diffèrent nettement de ceux de la figure 26-2. Les électrons responsables de l'absorption de ces éléments (respectivement 4*f* et 5*f*) sont protégés des interactions extérieures par les électrons qui

occupent des orbitales de nombre quantique principal plus élevé. Par conséquent, les bandes sont assez étroites et relativement peu affectées par la nature des espèces liées par les électrons de valence, comme le montre la **figure 26-3**.

L'absorption par transfert de charge

Dans les applications quantitatives, l'absorption par transfert de charge est particulièrement importante, car les coefficients d'absorption molaire sont extrêmement élevés ($\varepsilon > 10\ 000$ L mol^{-1} cm^{-1}), ce qui conduit à une sensibilité élevée. De nombreux complexes inorganiques et organiques qui présentent ce type d'absorption sont appelés complexes à transfert de charge.

Un **complexe à transfert de charge** est constitué d'un groupement donneur d'électrons lié à un accepteur d'électrons. Lorsque ce produit absorbe un rayonnement, un électron du donneur est transféré sur une orbitale qui est principalement associée à l'accepteur. L'état excité résulte donc d'une sorte de processus interne d'oxydoréduction. Ce comportement diffère de celui d'un chromophore organique où l'électron excité est dans une orbitale moléculaire partagée entre deux atomes ou plus.

Des exemples courants de complexes à transfert de charge comprennent le complexe phénolique du fer(III), le complexe phénanthroline-1,10 du fer(II), le complexe iodure de l'iode moléculaire et le complexe ferro-ferricyanure responsable de la couleur du bleu de Prusse. La couleur rouge du complexe fer(III)-thiocyanate est un autre exemple d'absorption par transfert de charge. L'absorption d'un photon entraîne le transfert d'un électron de l'ion thiocyanate sur une orbitale qui est essentiellement associée à l'ion fer(III). Il se forme ainsi une espèce excitée comportant principalement du fer(II) et le radical thiocyanate SCN. Comme dans d'autres types d'excitation électronique, l'électron de ce complexe revient habituellement à son état fondamental après un temps court. Cependant, le complexe excité se dissocie parfois pour donner naissance à des produits d'oxydoréduction photochimique. Les spectres de trois complexes à transfert de charge sont présentés sur la **figure 26-4**.

Dans la plupart des complexes à transfert de charge comprenant un ion métallique, le métal est l'accepteur d'électron. Les complexes phénanthroline-1,10 du fer(II) (paragraphe 38N-2) et du cuivre(I) sont des exceptions dans lesquelles le ligand est l'accepteur et l'ion métallique le donneur d'électron. On connaît quelques autres exemples de ce type de complexe.

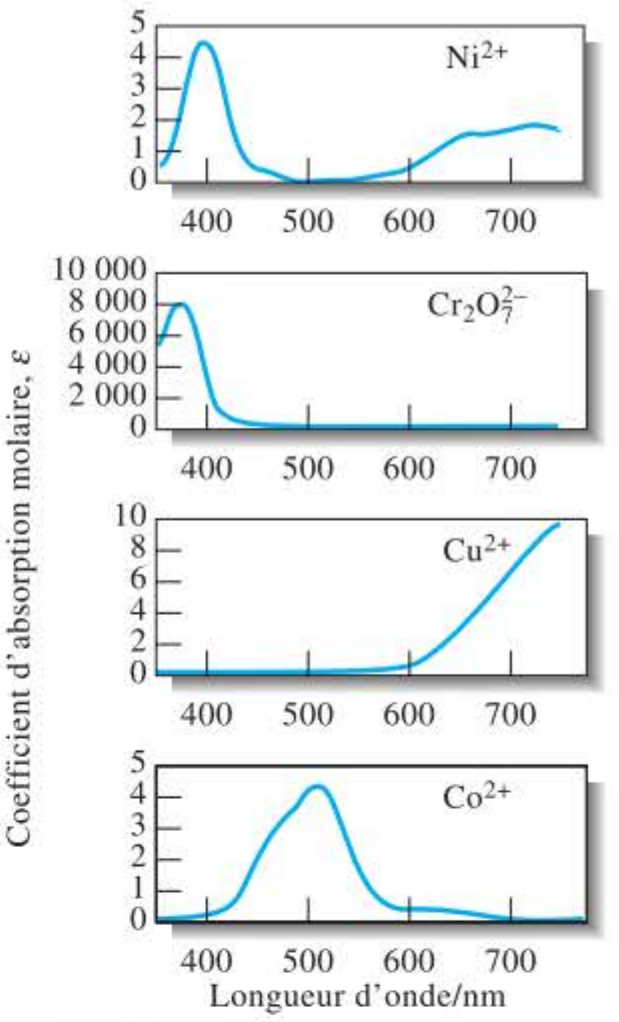


Figure 26-2 Spectres d'absorption de solutions aqueuses d'ions de métaux de transition.

Un **complexe par transfert de charge** est une espèce fortement absorbante, constituée d'une espèce donneur d'électrons qui est liée à une espèce accepteur d'électrons.

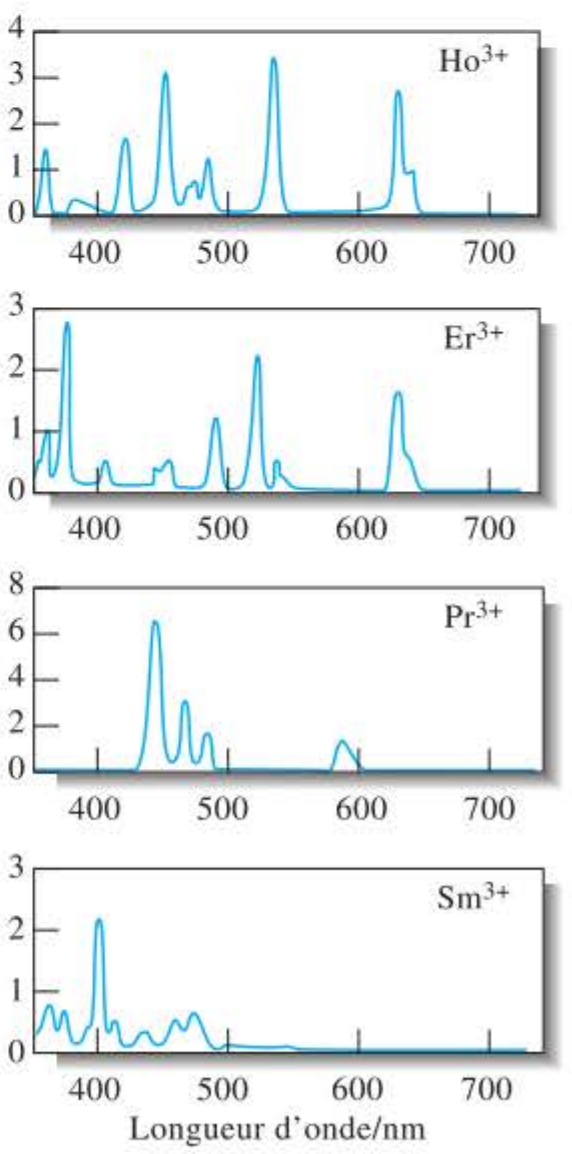


Figure 26-3 Spectres d'absorption de solutions aqueuses d'ions de terres rares (lanthanides).

26A-2 Applications qualitatives de la spectroscopie ultraviolet/visible

On utilise les mesures spectrophotométriques dans l'ultraviolet pour détecter des groupements chromophores tels que ceux du tableau 26-1.[2] Puisque une grande partie des molécules organiques, même les plus complexes, sont transparentes aux rayonnements de longueur d'onde supérieure à 180 nm, l'apparition d'une ou plusieurs bandes d'absorption dans le domaine de 200 à 400 nm indique clairement la présence de groupements insaturés ou d'atomes tels que le soufre ou les halogènes. On peut souvent présumer de la nature des groupements absorbants en comparant le spectre de l'analyte à ceux de simples molécules qui contiennent divers groupements chromophores.[3] Cependant,

[2] Pour une discussion détaillée sur la spectroscopie d'absorption dans l'ultraviolet pour l'identification des groupements fonctionnels organiques, voir R. M. Silverstein et F. X. Webster, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 6e éd., chapitre 7, New York : Wiley, 1998.

[3] H. H. Perkampus, *UV-VIS Atlas of Organic Compounds*, 2e éd., Weinheim, Allemagne : Wiley-VCH, 1992. De plus, dans le passé, plusieurs organismes ont publié des catalogues de spectres qui sont toujours utilisés, notamment *American Petroleum Institute, Ultraviolet Spectral Data, A.P.I. Research Project 44.* Pittsburgh : Carnegie Institute of Technology ; *Sadtler Handbook of Ultraviolet Spectra.* Philadelphia : Sadtler Research Laboratories, 1979, American Society for Testing Materials, Committee E-13, Philadelphia.

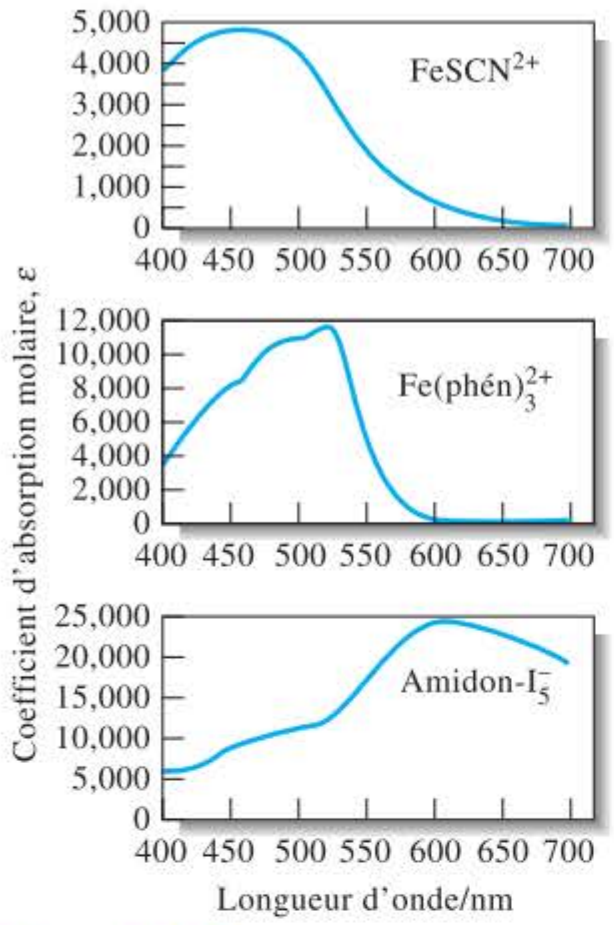


Figure 26-4 Spectres d'absorption de solutions aqueuses de complexes à transfert de charge.

les spectres UV ne présentent généralement pas de structure suffisamment fine pour permettre d'identifier un analyte sans ambiguïté. Il faut donc compléter les indications qualitatives de l'ultraviolet par d'autres données physiques ou chimiques telles que la spectroscopie infrarouge, la résonance magnétique nucléaire, la spectrométrie de masse ainsi que la solubilité et les points de fusion et d'ébullition.

Les solvants

En analyse qualitative, on mesure le plus souvent les spectres UV de solutions diluées de l'analyte. Toutefois, pour les composés volatils, on utilise plus souvent des spectres en phase gazeuse qu'en phase liquide ou en solution (par exemple, comparez les figures 24-14a et 24-14b). On peut obtenir les spectres en phase gazeuse en laissant quelques gouttes du liquide s'équilibrer avec sa vapeur dans une cellule fermée.

Un solvant pour la spectroscopie ultraviolet/visible doit être transparent dans le domaine où le soluté absorbe et doit pouvoir dissoudre une quantité suffisante d'échantillon pour donner un spectre bien défini. De plus, il faut tenir compte des interactions éventuelles entre le solvant et les espèces absorbantes. Par exemple, des solvants polaires tels que l'eau, les alcools, les esters et les cétones ont tendance à masquer les structures fines de vibration et ne doivent pas être utilisés pour obtenir un spectre détaillé. Les spectres des solvants non polaires, comme le cyclohexane, sont souvent assez proches des spectres des gaz (par exemple, comparez les trois spectres de la figure 24-14). De plus, la polarité du solvant modifie souvent la position des maxima d'absorption. En analyse qualitative, il faut donc comparer les spectres à analyser avec des spectres de composés connus dans le même solvant.

Le **tableau 26-3** donne les solvants les plus couramment employés dans l'ultraviolet et le visible, ainsi que des valeurs approximatives de leurs limites inférieures de longueur d'onde. Ces limites dépendent fortement de la pureté du solvant. Par exemple, l'éthanol et les solvants hydrocarbonés sont souvent contaminés par du benzène qui absorbe en dessous de 280 nm.[4]

Effet de la largeur de fente

Utilisez une largeur de fente minimale pour les études qualitatives de manière à préserver le maximum de détails du spectre.

L'effet de la variation de la largeur de fente, et donc de la bande passante, est illustré par les spectres de la **figure 26-5**. Les quatre courbes montrent que les pics sont rabotés, déformés et moins bien séparés quand la bande passante plus large. Pour éviter ce type de déformation, les spectres destinés à l'analyse qualitative doivent être mesurés avec une largeur de fente minimale qui permet d'obtenir de bons rapports signal-bruit.

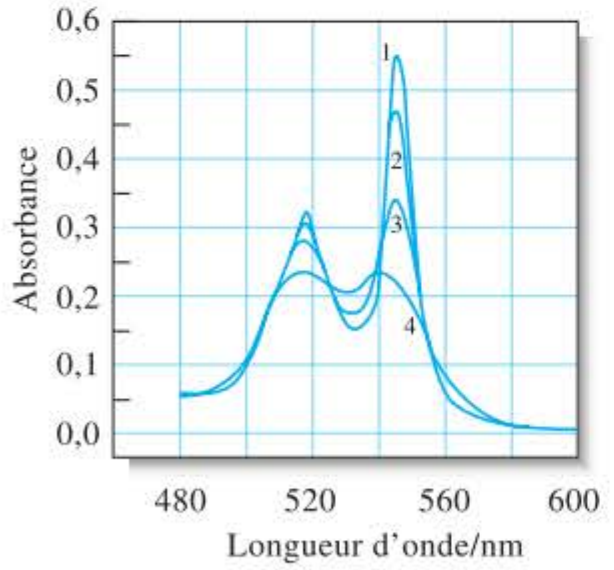


Figure 26-5 Spectres du cytochrome *c* réduit obtenus avec quatre bandes passantes : (1) 1 nm, (2) 5 nm, (3) 10 nm et (4) 20 nm. Pour des bandes passantes < 1 nm, les hauteurs de pics sont les mêmes, mais le bruit de fond augmente. (Document de Varian Instrument Division, Palo Alto, CA.)

TABLEAU 26-3

Solvants pour l'ultraviolet et le visible

Solvant	Limite inférieure de longueur d'onde/nm	Solvant	Limite inférieure de longueur d'onde/nm
Eau	180	Tétrachlorure de carbone	260
Éthanol	220	Éther diéthylique	210
Hexane	200	Acétone	330
Cyclohexane	200	Dioxane	320
		Cellosolve	320

[4] La plupart des principaux distributeurs de produits chimiques des États-Unis offrent des solvants de qualité spectroscopique qui ont été traités pour enlever les impuretés absorbantes et satisfaire ou dépasser les exigences publiées dans *Reagent Chemicals, American Chemical Society Specifications*, 10e éd., Washington, D.C. : American Chemical Society, 2005, disponible en ligne ou en forme attachée.

Effet du rayonnement parasite aux longueurs d'onde extrêmes d'un spectrophotomètre

On a démontré précédemment que le rayonnement parasite peut conduire à des écarts instrumentaux à la loi de Beer (voir paragraphe 24C-3). Un autre effet indésirable de ce type de rayonnement est l'apparition de pics aberrants aux longueurs d'onde extrêmes d'un spectrophotomètre. La **figure 26-6** montre l'exemple d'un tel comportement. La courbe *B* est le spectre réel d'une solution de cérium(IV) obtenu à l'aide d'un spectrophotomètre de haute qualité dont la réponse est fiable jusqu'à moins de 200 nm. La courbe *A* a été obtenue pour la même solution à l'aide d'un appareil peu coûteux à lampe à filament de tungstène, conçu seulement pour des mesures dans le visible. Le pic aberrant à environ 360 nm peut être attribué au rayonnement parasite qui n'a pas été absorbé parce qu'il concerne des longueurs d'onde supérieures à 400 nm. Dans la plupart des cas, cette lumière parasite a un effet négligeable parce qu'elle ne représente qu'une très petite fraction de la puissance totale du faisceau issu du monochromateur. Cependant, aux longueurs d'onde inférieures à 380 nm, le rayonnement issu du monochromateur est très atténué en raison de l'absorption par les cellules et les composantes optiques en verre. De plus, le signal de sortie de la source et la sensibilité de la cellule photoélectrique chutent spectaculairement en dessous de 380 nm. Ces facteurs se combinent pour causer une diminution importante de l'absorbance mesurée à cause du rayonnement parasite de longueurs d'onde pour lesquelles le cérium(IV) est transparent. Il en résulte un maximum d'absorption aberrant. Le même effet s'observe parfois avec des appareils à ultraviolet/visible lorsqu'on tente de mesurer des absorbances à des longueurs d'onde inférieures à 190 nm.

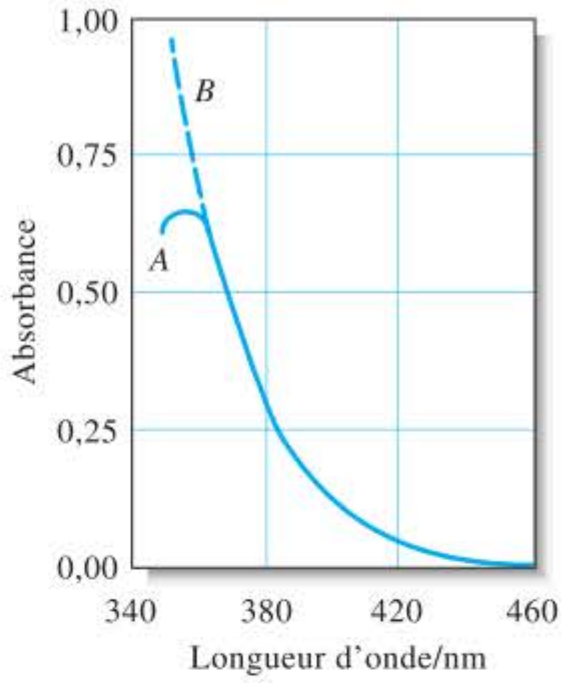


Figure 26-6 Spectres du cérium(IV) obtenus avec un spectrophotomètre équipé d'une optique en verre (*A*) et en quartz (*B*). Le pic aberrant en *A* résulte de la transmission de lumière parasite aux longueurs d'onde supérieures.

26A-3 Applications quantitatives

La spectroscopie d'absorption moléculaire dans l'ultraviolet et le visible est un des outils les plus utilisés en analyse quantitative. Les caractéristiques importantes des méthodes spectrophotométriques et photométriques sont

- *un vaste champ d'application*. Énormément d'espèces inorganiques, organiques et biochimiques absorbent le rayonnement ultraviolet ou visible et peuvent donc faire l'objet d'une analyse quantitative directe. Beaucoup d'espèces non absorbantes peuvent aussi être dosées après transformation chimique en composés absorbants. La grande majorité des analyses médicales sont basées sur la spectroscopie d'absorption ultraviolet/visible.
- *une grande sensibilité*. Les limites de détection en spectroscopie d'absorption sont de l'ordre de 10^{-4} à 10^{-5} M. En modifiant certaines procédures, on peut étendre ce domaine jusqu'à 10^{-6} ou même 10^{-7} M.
- *une sélectivité modérée à élevée*. On trouve souvent une longueur d'onde où seul l'analyte est absorbant. De plus, s'il y a recouvrement de bandes d'absorption, des corrections basées sur des mesures complémentaires à d'autres longueurs d'onde éliminent parfois la nécessité d'une étape de séparation. Quand il faut effectuer des séparations, la spectrophotométrie permet souvent de détecter les espèces individuelles (voir paragraphe 33A-5).
- *une bonne exactitude*. Dans un dosage spectrophotométrique ou photométrique, les erreurs relatives sur la concentration sont généralement de l'ordre de 1 à 5%. En prenant des précautions particulières, ces erreurs peuvent souvent être réduites à quelques dixièmes de pour-cent.
- *la facilité de mise en œuvre*. Les mesures spectrophotométriques et photométriques s'effectuent aisément et rapidement avec les appareils récents. De plus, ces méthodes peuvent être facilement automatisées.

Champ d'application

Non seulement les applications des analyses d'absorption sont nombreuses, mais elles concernent tous les domaines dans lesquels on a besoin d'informations quantitatives. Pour se faire une idée du champ d'application de la spectrophotométrie, on peut consulter des monographies spécialisées.[5]

Applications aux espèces absorbantes. Le tableau 26-1 (p. 724) présente les principaux chromophores organiques. Le dosage spectrophotométrique de composés organiques contenant un ou plusieurs de ces groupements est donc potentiellement réalisable. On trouve beaucoup de ces applications dans la littérature.

Beaucoup d'espèces inorganiques sont elles aussi absorbantes. On a vu que beaucoup d'ions de métaux de transition sont colorés en solution et peuvent donc être dosés par spectrophotométrie. En outre, plusieurs autres espèces présentent des pics d'absorption caractéristiques, comme les ions nitrite, nitrate et chromate, les oxydes d'azote, l'ozone et les halogènes sous forme de corps simples.

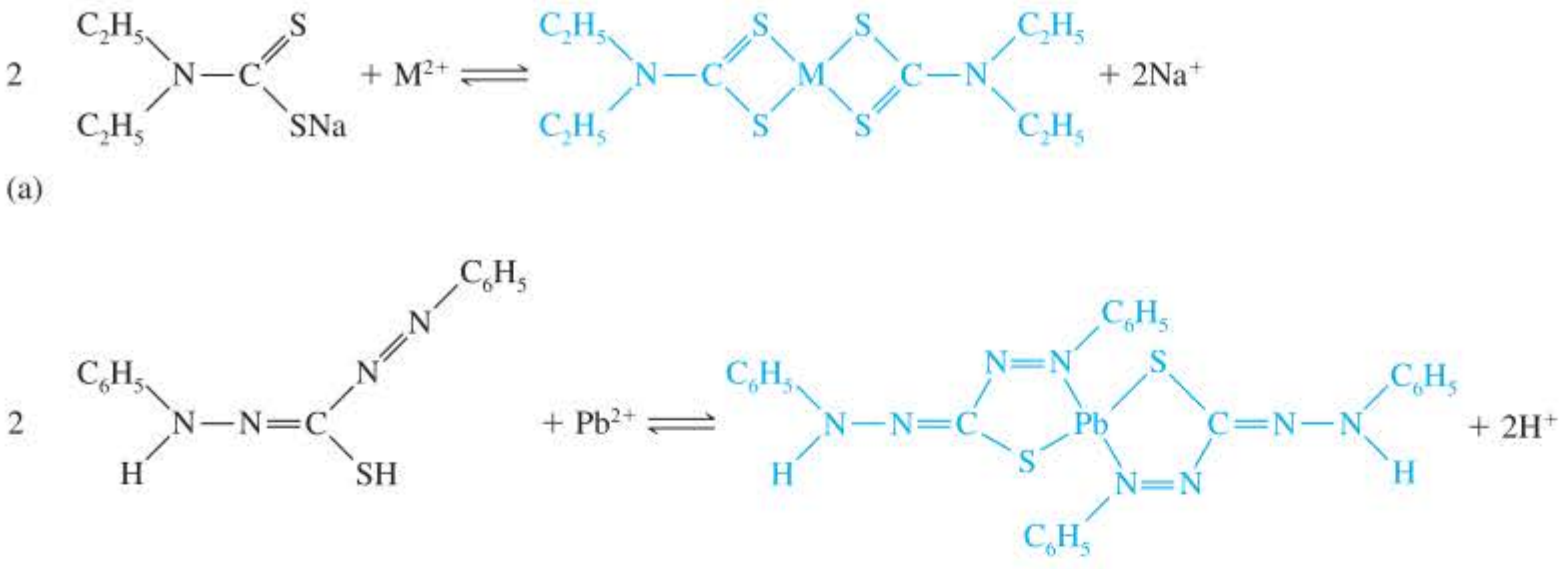
Applications aux espèces non absorbantes. De nombreux analytes non absorbants peuvent être dosés par photométrie si on les fait réagir avec des réactifs chromophores pour former des produits qui absorbent dans l'ultraviolet ou le visible. Pour que ce dosage soit quantitatif, il faut que la réaction entre l'analyte et le réactif soit totale, sauf dans le cas des méthodes cinétiques (voir chapitre 30).

Ces réactifs inorganiques comprennent l'ion thiocyanate pour le fer, le cobalt et le molybdène, le peroxyde d'hydrogène pour le titane, le vanadium et le chrome, et l'ion iodure pour le bismuth, le palladium et le tellure. Tout aussi importants sont les agents chélatants organiques qui forment des complexes colorés stables avec des cations, comme le diéthyldithiocarbamate pour le dosage du cuivre, la diphénylthiocarbazone pour le plomb, la phénanthroline-1,10 pour le fer (voir planche en couleur 15) et la diméthylglyoxime pour le nickel. La **figure 26-7** montre les réactions de formation des produits colorés pour les deux premiers de ces réactifs. La structure du complexe formé par le fer(II) et la phénanthroline-1,10 est représentée à la page 503 et la réaction du nickel avec la diméthylglyoxime pour former un précipité rouge est décrite à la page 294 (voir aussi planche en couleur 7). Lors de l'utilisation la réaction de la diméthylglyoxime pour le dosage photométrique du nickel, on procède à l'extraction d'une solution aqueuse du cation par une solution de l'agent chélatant dans un liquide organique non miscible. L'absorbance de la phase organique rouge ainsi formée permet de mesurer la concentration du cation métallique.

Il existe d'autres réactifs qui réagissent avec des groupements fonctionnels organiques pour donner des couleurs qui sont exploitées en analyse quantitative. C'est ainsi que la couleur rouge des complexes 1:1 qui se forment entre le cérium(IV) et les alcools aliphatiques à faible masse molaire peut être utilisée pour le dosage de ces alcools.

---

[5] M. L. Bishop, E. P. Fody et L. E. Schoeff, *Clinical Chemistry : Techniques, Principles, Correlations,* Partie I, Chap. 5, Partie II, Philadelphia, Lippincott, Williams and Wilkins, 2009 ; O. Thomas, *UV-Visible Spectrophotometry of Water and Wastewater*, Vol 27, *Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry,* Amsterdam : Elsevier, 2007 : S. Görög, *Ultraviolet-Visible Spectrophotometry in Pharmaceutical Analysis,* Boca Raton, FL : CRC Press, 1995 ; H. Onishi, *Photometric Determination of Traces of Metals*, 4e éd. Parties IIA et IIB, New York : Wiley, 1986, 1989 ; *Colorimetric Determination of Nonmetals*, 2e éd., D. F. Boltz, éd., New York : Interscience, 1978.



(a)

(b)

Figure 26-7 Quelques réactifs chélatants utilisés en spectrophotométrie d'absorption.
(a) Diéthyldithiocarbamate. (b) Diphénylthiocarbazone.

Détails expérimentaux

La première étape d'une analyse photométrique ou spectrophotométrique consiste à déterminer les conditions qui conduisent à une relation satisfaisante (linéaire de préférence) entre l'absorbance et la concentration de l'analyte.

Choix de la longueur d'onde. Pour un maximum de sensibilité, les mesures spectrophotométriques d'absorbance s'effectuent habituellement à la longueur d'onde d'un maximum d'absorption parce que la variation d'absorbance par unité de concentration y est la plus grande. De plus, le maximum de la courbe d'absorption est souvent aplati, ce qui limite les écarts à la loi de Beer (voir figure 24-17) et réduit les incertitudes liées à la difficulté de reproduire exactement la même longueur d'onde.

Paramètres qui influencent l'absorbance. Les paramètres qui peuvent agir sur le spectre d'absorption d'une substance comprennent la nature du solvant, le pH de la solution, la température, une concentration élevée en électrolyte et la présence de substances interférentes. Les effets de ces paramètres doivent être connus et les conditions de l'analyse choisies pour que l'absorbance ne soit pas affectée par de petites variations incontrôlées de leur valeur.

Relation entre absorbance et concentration. Les solutions étalons d'une analyse photométrique ou spectrophotométrique doivent avoir la composition globale la plus voisine possible de celle des échantillons réels et couvrir un domaine suffisant de concentrations en analyte. On détermine généralement la relation en établissant une courbe d'étalonnage de l'absorbance en fonction de la concentration de plusieurs étalons. Il est toujours risqué de supposer que la loi de Beer est respectée et d'utiliser un seul étalon afin de déterminer le coefficient d'absorption molaire. À moins de n'avoir aucun autre choix, ce n'est jamais une bonne idée de ne baser les résultats d'un dosage que sur une valeur de coefficient d'absorption molaire trouvée dans la littérature. Au cas où les effets de matrice posent un problème, la méthode des additions connues peut améliorer les résultats en compensant certains de ces effets.

La méthode des additions connues. Idéalement, les solutions étalons doivent avoir une composition voisine de celle des échantillons à analyser, non seulement au regard de la concentration en analyte, mais également en ce qui concerne la concentration des autres espèces présentes dans la matrice de l'échantillon, de manière à minimiser les effets des divers constituants de l'échantillon sur la mesure de l'absorbance. Par exemple, l'absorbance de nombreux complexes colorés d'ions métalliques décroît en présence d'ions sulfate et phosphate à cause de la tendance de ces anions à former des complexes incolores avec les ions métalliques. Par conséquent, la réaction de formation

Modèle moléculaire
de la diphénylthiocarbazone.

❮ Les spectres d'absorption sont affectés par des variables telles que la température, le pH, la concentration en électrolyte et la présence d'interférences.

du complexe coloré est souvent moins complète et l'absorbance de l'échantillon est trop faible. On peut souvent compenser l'effet de matrice des ions sulfate et phosphate en introduisant dans les étalons des quantités de ces deux espèces proches des quantités qui se trouvent dans les échantillons. Malheureusement, lorsqu'on analyse des matériaux complexes tels que des sols, des minéraux ou des cendres industrielles, la préparation d'étalons comparables aux échantillons est souvent extrêmement difficile, voire impossible. Dans de tels cas, la méthode des additions connues permet souvent de contrecarrer les effets de matrice.

Comme on l'a vu dans le paragraphe 8D-3, la méthode des additions connues peut prendre plusieurs formes ; la méthode à un seul point a été décrite dans l'exemple 8-8.[6] Pour les analyses photométriques et spectrophotométriques, on choisit souvent la méthode des additions multiples qui est décrite ici. Cette méthode consiste à ajouter des quantités connues d'une solution étalon à des prélèvements identiques d'échantillon. Chaque solution est ensuite diluée jusqu'à un volume donné avant que l'on mesure son absorbance. Lorsque la quantité d'échantillon est limitée, les additions connues peuvent se faire par ajouts successifs de volumes de l'étalon à un seul prélèvement de l'inconnu. On effectue les mesures sur la solution originale et après chaque addition d'analyte étalon.

Supposons que plusieurs prélèvements identiques V_x de solution inconnue de concentration c_x soient transférés dans des fioles jaugées de volume V_t. À chacune de ces fioles on ajoute un volume variable V_s de solution étalon de l'analyte de concentration connue c_s. On ajoute ensuite les réactifs qui développent la couleur et chaque solution est diluée jusqu'au trait de jauge. Si la loi de Beer est respectée, l'absorbance des solutions est donnée par

$$\begin{aligned} A_s &= \frac{\varepsilon b V_s c_s}{V_t} + \frac{\varepsilon b V_x c_x}{V_t} \\ &= kV_s c_s + kV_x c_x \end{aligned} \qquad (26\text{-}1)$$

où k est une constante égale à $\varepsilon b/V_t$. Un graphique de A_t en fonction de V_s doit donner une droite de la forme

$$A_s = mV_s + b$$

où m, la pente de la droite, et b, l'ordonnée à l'origine, sont données par

$$m = kc_s$$

et

$$b = kV_x c_x$$

On peut utiliser une analyse des moindres carrés (voir paragraphe 8D-2) pour déterminer m et b. On peut alors calculer la concentration inconnue c_x à partir du rapport de ces deux quantités et des valeurs connues de V_x et V_s, soit

$$\frac{m}{b} = \frac{kc_s}{kV_x c_x}$$

qui peut être reformulé en

$$c_x = \frac{bc_s}{mV_x} \qquad (26\text{-}2)$$

On peut obtenir une valeur approchée de l'écart-type sur c_x en admettant que les incertitudes sur c_s, V_s et V_t sont négligeables par rapport à celles sur m et b. Il s'ensuit

[6] Voir M. Bader, *J. Chem. Educ.*, **1980**, *57*, 703, **DOI**: 10.1021/ed057p703.

donc que la variance relative du résultat $(s_c/c_x)^2$ est la somme des variances relatives sur m et b, soit

$$\left(\frac{s_c}{c_x}\right)^2=\left(\frac{s_m}{m}\right)^2+\left(\frac{s_b}{b}\right)^2$$

où s_m et s_b sont respectivement les écarts-types de la pente et de l'ordonnée à l'origine. En prenant la racine carrée de cette équation, on peut trouver s_c, l'écart-type sur la concentration :

$$s_c = c_x\sqrt{\left(\frac{s_m}{m}\right)^2+\left(\frac{s_b}{b}\right)^2} \qquad (26\text{-}3)$$

EXEMPLE 26-1

Des prélèvements de 10,00 mL d'un échantillon d'eau de source ont été transvasés à l'aide d'une pipette dans des flacons jaugés de 50,00 mL. On y a ajouté respectivement 0,00, 5,00, 10,00, 15,00 et 20,00 mL d'une solution étalon contenant 11,1 ppm de Fe^{3+} puis un excès d'ion thiocyanate pour former le complexe rouge $Fe(SCN)^{2+}$. Après dilution jusqu'au trait de jauge, on a mesuré les absorbances des cinq solutions avec un photomètre équipé d'un filtre vert et on a trouvé respectivement 0,240, 0,437, 0,621, 0,809 et 1,009 (cellules de 0,982 cm). (a) Quelle était la concentration en Fe^{3+} dans l'échantillon d'eau ? (b) Calculez l'écart-type de la pente, de l'ordonnée à l'origine et de la concentration en Fe^{3+}.

Solution

(a) Dans ce problème, c_s = 11,1 ppm, V_s = 10,00 mL et V_t = 50,00 mL. La figure 26-8 montre un graphique des données qui indique que la loi de Beer est respectée. Pour obtenir l'équation de la droite de la **figure 26-8** ($A = mV_s + b$), on suit la méthode de l'exemple 8-4 (p. 174). On trouve m = 0,03820 et b = 0,2412, et dès lors,

$$A = 0{,}03820V_s + 0{,}2412$$

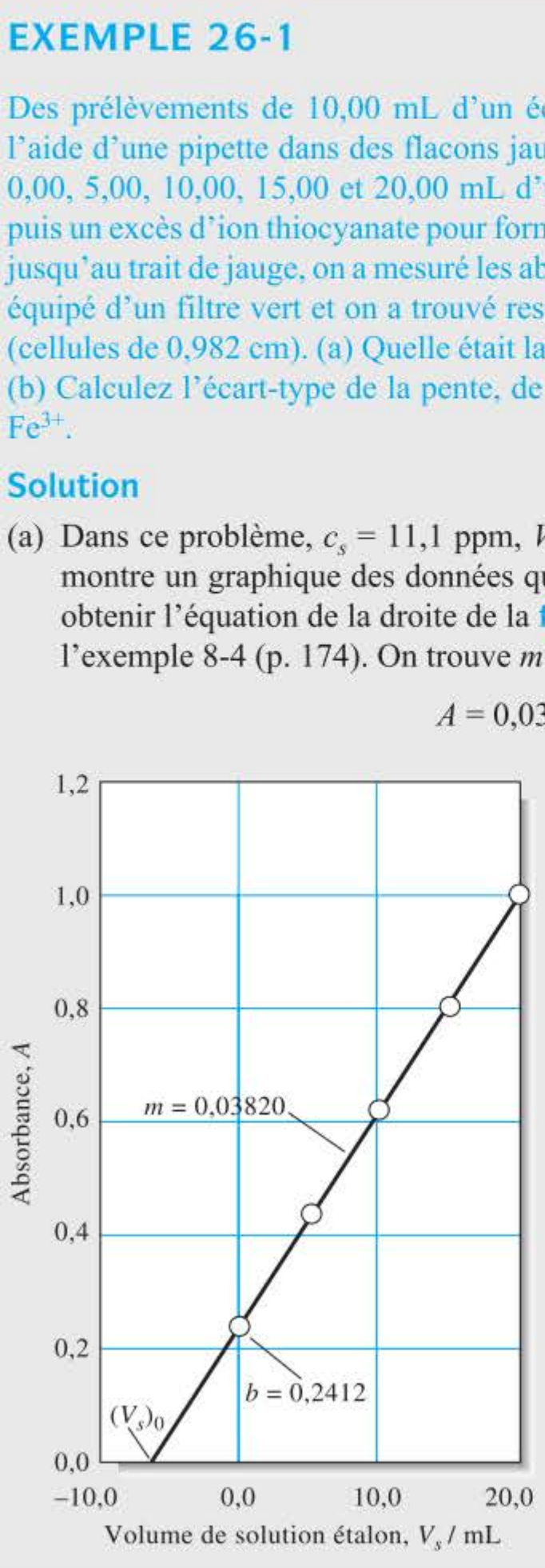


Figure 26-8 Application de la méthode des additions connues au dosage de Fe^{3+} sous forme de complexe $Fe(SCN)^{2+}$.

En introduisant ces valeurs dans l'équation 26-2, on obtient

$$c_x = \frac{0,2412 \times 11,1}{0,03820 \times 10,00} = 7,01 \text{ ppm } Fe^{3+}$$

(b) Les équations 8-16 et 8-17 donnent les écarts-types de la pente et de l'ordonnée à l'origine, soit $s_m = 3,07 \cdot 10^{-4}$ et $s_b = 3,76 \cdot 10^{-3}$.
En introduisant ces valeurs dans l'équation 26-3, on obtient

$$s_c = 7,01 \text{ ppm } Fe^{3+} \sqrt{\left(\frac{3,07 \cdot 10^{-4}}{0,03820}\right)^2 + \left(\frac{3,76 \cdot 10^{-3}}{0,2412}\right)^2}$$

$$= 0,12 \text{ ppm } Fe^{3+}$$

Si l'on veut épargner du temps ou de l'échantillon, il est possible d'effectuer une analyse d'addition connue en n'utilisant que deux prélèvements d'échantillon. Dans ce cas, on ne fait qu'une seule addition connue V_s d'étalon à l'un des deux échantillons, et l'on peut écrire

$$A_1 = \varepsilon\, b\, c_x$$

$$A_2 = \frac{\varepsilon b V_x c_x}{V_t} + \frac{\varepsilon b V_s c_s}{V_t}$$

où A_1 et A_2 sont respectivement les absorbances de l'échantillon dilué et de l'échantillon dilué avec l'étalon, et $V_t = V_x + V_s$. En divisant la deuxième équation par la première, on obtient

$$c_x = \frac{A_1 c_s V_s}{A_2 V_t - A_1 V_x} \qquad (26\text{-}4)$$

La méthode des additions connues à un seul point est intrinsèquement plus risquée que la méthode des additions multiples, car on ne vérifie pas la linéarité avec la méthode à un seul point et les résultats dépendent essentiellement de la fiabilité d'une seule mesure.

Résumé de la feuille de calcul Dans le chapitre 12 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*, 2e éd., on étudie la méthode des additions multiples pour déterminer la concentration d'une solution. On utilise aussi la méthode conventionnelle et la méthode de régression linéaire pour déterminer les concentrations et leurs écarts-types.

EXEMPLE 26-2

On a utilisé la méthode des additions connues à un seul point pour doser le phosphate par la méthode du bleu de molybdène. Un échantillon de 2,00 mL d'urine a été traité par un réactif au bleu de molybdène pour former un produit qui absorbe à 820 nm, puis porté à 100 mL par dilution. Une prise de 25,00 mL de cette solution a une absorbance de 0,428 (solution 1). L'addition de 1,00 mL d'une solution contenant 0,0500 mg de phosphate à une seconde prise de 25,00 mL donne une absorbance de 0,517 (solution 2). Utilisez ces données pour calculer la teneur en phosphate en mg/mL d'échantillon.

Solution

En utilisant l'équation 26-4, on obtient

$$c_x = \frac{A_1 c_s V_s}{A_2 V_t - A_1 V_x} = \frac{0{,}428 \times 0{,}0500 \text{ mg/mL} \times 1{,}00 \text{ mL}}{0{,}517 \times 25{,}00 \text{ mL} - 0{,}428 \times 25{,}00 \text{ mL}}$$
$$= 0{,}00780 \text{ mg } PO_4^{3-} / \text{mL}$$

Ceci est la concentration de l'échantillon dilué. Pour obtenir la concentration de l'échantillon original d'urine, on doit multiplier par 100,00/2,00. Dès lors,

$$\text{concentration du phosphate} = 0{,}00780 \frac{\text{mg}}{\text{mL}} \times \frac{100{,}00 \text{ mL}}{2{,}00 \text{ mL}}$$
$$= 0{,}390 \text{ mg } PO_4^{3-} / \text{mL}$$

Analyse des mélanges. À toute longueur d'onde, l'absorbance totale d'une solution est égale à la somme des absorbances des constituants individuels de la solution (équation 24-14). Cette relation permet en principe de déterminer les concentrations des constituants individuels d'un mélange même si leurs spectres se recouvrent complètement. Par exemple, la **figure 26-9** montre le spectre d'une solution contenant un mélange des espèces M et N ainsi que les spectres d'absorption des constituants individuels. On voit qu'il n'existe aucune longueur d'onde où l'absorbance n'est due qu'à un seul des deux constituants. Pour doser le mélange, on détermine d'abord les coefficients d'absorption molaires de M et de N aux longueurs d'onde λ_1 et λ_2 à l'aide d'un nombre suffisant de concentrations des deux solutions étalons pour être certain de la validité de la loi de Beer dans un domaine d'absorbance comprenant celle de l'échantillon. Comme le montre la figure 26-9, on doit choisir deux longueurs d'onde où les coefficients d'absorption molaires diffèrent de manière significative. En effet, à λ_1, le coefficient d'absorption molaire de M est beaucoup plus grand que celui de N. L'inverse est vrai à λ_2. Pour terminer l'analyse, on mesure l'absorbance du mélange à ces deux longueurs d'onde. À partir des valeurs des coefficients d'absorption molaires et des longueurs du trajet d'absorption, on peut établir les équations suivantes :

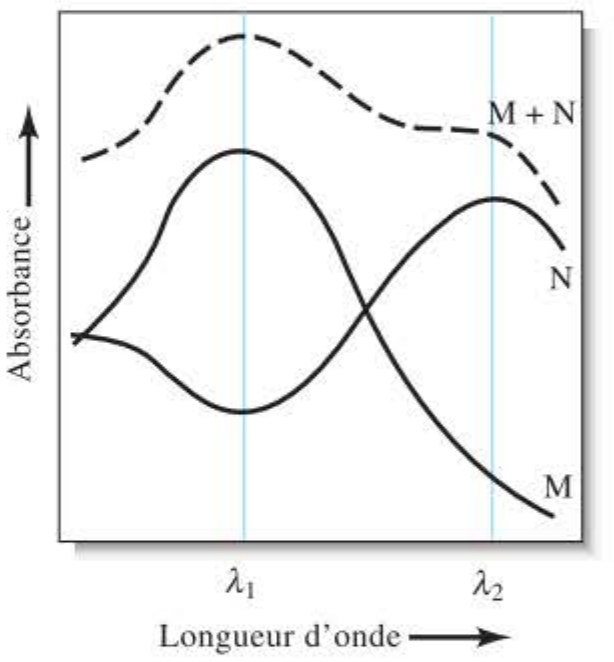


Figure 26-9 Spectre d'absorption d'un mélange de deux constituants (M + N), et leurs spectres individuels.

$$A_1 = \varepsilon_{M_1} b c_M + \varepsilon_{N_1} b c_N \quad (26\text{-}5)$$

$$A_2 = \varepsilon_{M_2} b c_M + \varepsilon_{N_2} b c_N \quad (26\text{-}6)$$

où l'indice 1 indique une mesure à λ_1 et l'indice 2 indique une mesure à λ_2. Après remplacement des valeurs de ε et b, les équations 26-5 et 26-6 constituent deux équations à deux inconnues (c_M et c_N) que l'on peut résoudre comme le montre l'exemple 26-3.

EXEMPLE 26-3

Le palladium(II) et l'or(III) peuvent être dosés simultanément en complexant les deux ions par la méthiomépraz ine ($C_{19}H_{24}N_2S_2$). Le maximum d'absorption du complexe de Pd se situe à 480 nm, celui du complexe de Au à 635 nm. Les coefficients d'absorption molaire à ces longueurs d'onde valent

	Coefficient d'absorption molaire, $\varepsilon/M^{-1}\,cm^{-1}$	
	480 nm	635 nm
Complexe de Pd^{2+}	$3,55 \cdot 10^3$	$5,64 \cdot 10^2$
Complexe de Au^{3+}	$2,96 \cdot 10^3$	$1,45 \cdot 10^4$

On traite 25,0 mL d'échantillon par un excès de méthiopérazine et on le dilue ensuite à 50,0 mL. Calculez les concentrations molaires de Pd^{2+}, c_{Pd}, et de Au^{3+}, c_{Au}, dans l'échantillon si la solution diluée a une absorbance de 0,533 à 480 nm et de 0,590 à 635 nm lorsqu'elle est mesurée dans une cellule de 1,00 cm.

Solution

À 480 nm d'après l'équation 26-5

$$A_{480} = \varepsilon_{Pd(480)} b c_{Pd} + \varepsilon_{Au} b c_{Au}$$

$$0,533 = 3,55 \cdot 10^3\ M^{-1}\,cm^{-1} \times 1,00\ cm \times c_{Pd} + 2,96 \cdot 10^3\ M^{-1}\,cm^{-1} \times 1,00\ cm \times c_{Au}$$

ou

$$c_{Pd} = \frac{0,533 - 2,96 \cdot 10^3\ M^{-1} \times c_{Au}}{3,55 \cdot 10^3\ M^{-1}}$$

À 635 nm d'après l'équation 26-6

$$A_{635} = \varepsilon_{Pd(635)} b c_{Pd} + \varepsilon_{Au(635)} b c_{Au}$$

$$0,590 = 5,64 \cdot 10^2\ M^{-1}\,cm^{-1} \times 1,00\ cm \times c_{Pd} + 1,45 \cdot 10^4\ M^{-1}\,cm^{-1} \times 1,00\ cm \times c_{Au}$$

En remplaçant c_{Pd} dans cette expression, on obtient

$$0,590 = \frac{5,64 \cdot 10^2\ M^{-1} \times \left(0,533 - 2,96 \cdot 10^3\ M^{-1} \times c_{Au}\right)}{3,55 \cdot 10^3\ M^{-1}} + 1,45 \cdot 10^4\ M^{-1} \times c_{Au}$$

$$= 0,0847 - 4,70 \cdot 10^2\ M^{-1} \times c_{Au} + 1,45 \cdot 10^4\ M^{-1} \times c_{Au}$$

$$c_{Au} = \frac{0,590 - 0,0847}{1,45 \cdot 10^4\ M^{-1} - 4,70 \cdot 10^2\ M^{-1}} = 3,60 \cdot 10^{-5}\ M$$

et

$$c_{Pd} = \frac{0,533 - 2,96 \cdot 10^3\ M^{-1} \times 3,60 \cdot 10^{-5}\ M}{3,55 \cdot 10^3\ M^{-1}} = 1,20 \cdot 10^{-4}\ M$$

Puisque l'analyse a comporté une dilution d'un facteur deux, les concentrations de Pd^{2+} et de Au^{3+} valaient respectivement $7,20 \cdot 10^{-5}$ M et $2,40 \cdot 10^{-4}$ M dans l'échantillon original.

Les mélanges qui contiennent plus de deux espèces absorbantes peuvent être dosés, du moins en principe, à condition d'effectuer une mesure d'absorbance supplémentaire (à une longueur d'onde différente) pour chaque constituant supplémentaire. Toutefois, les incertitudes affectant les résultats augmentent avec le nombre de mesures. Certains spectrophotomètres informatisés permettent de minimiser ces incertitudes en surdéterminant le système. Ces appareils enregistrent beaucoup plus de données qu'il n'y a d'inconnues et procèdent à l'ajustement du spectre entier du mélange inconnu avec des

spectres calculés pour différentes concentrations des constituants. Les spectres calculés sont comparés à celui de la solution d'analyte jusqu'à ce que le meilleur accord possible soit trouvé. Les spectres de solutions étalons de chaque constituant du mélange sont mesurés et stockés dans la mémoire de l'ordinateur avant d'effectuer les mesures sur le mélange à analyser.

Résumé de la feuille de calcul Dans le chapitre 12 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*, 2e éd., on utilise des feuilles de calcul pour déterminer les concentrations de mélanges d'analytes. On évalue les solutions de systèmes d'équations simultanées en utilisant les techniques itératives, la méthode des déterminants et la manipulation des matrices.

Effet des incertitudes liées à l'appareillage[7]

L'exactitude et la précision des analyses spectrophotométriques sont souvent limitées par l'erreur indéterminée, ou bruit, associée à l'appareil. Comme on l'a indiqué dans le chapitre 25, une mesure spectrophotométrique d'absorbance comprend trois étapes : réglage de T à 0%, réglage de T à 100% et mesure de T % de l'échantillon. Les erreurs aléatoires associées à chacune de ces étapes se combinent pour donner une erreur aléatoire globale affectant la valeur finale de T. La relation entre le bruit de la mesure de T et l'*incertitude globale sur la concentration* peut être calculée en écrivant la loi de Beer sous la forme

Dans le contexte de cette discussion, le **bruit** se rapporte aux variations aléatoires du signal de sortie de l'appareil dues non seulement aux fluctuations électriques, mais également à d'autres paramètres tels que la façon dont l'opérateur lit la valeur sur le cadran, la position de la cellule dans le faisceau lumineux, la température de la solution et le signal émis par la source. Dans les anciens appareils, des variations aléatoires peuvent aussi résulter de la manière de lire de l'opérateur.

$$c = -\frac{1}{\varepsilon b}\log T = \frac{-0,434}{\varepsilon b}\ln T$$

Si l'on prend la dérivée partielle de cette équation en maintenant εb constant, on obtient l'expression

$$\partial c = \frac{-0,434}{\varepsilon b T}\partial T$$

où ∂c peut être considéré comme l'incertitude sur c qui résulte du bruit (ou de l'incertitude) ∂T sur T. En divisant cette équation par la précédente, on obtient

$$\frac{\partial c}{c} = \frac{0,434}{\log T}\frac{\partial T}{T} \qquad (26\text{-}7)$$

où $\partial T/T$ est l'erreur relative aléatoire sur T résultant du bruit des trois étapes de mesure et $\partial c/c$ est l'erreur relative aléatoire résultante sur la concentration.

La meilleure façon de caractériser l'erreur aléatoire ∂T est l'écart-type σ_T qui peut être évalué facilement pour un appareil donné en faisant au moins 20 fois la mesure de la transmittance d'une solution absorbante. En remplaçant les quantités différentielles de l'équation 26-7 par σ_T et σ_c, on obtient

$$\frac{\sigma_c}{c} = \frac{0,434}{\log T}\frac{\sigma_T}{T} \qquad (26\text{-}8)$$

où σ_T/T est l'écart-type relatif sur la transmittance et σ_c/c l'écart-type relatif résultant sur la concentration.

L'équation 26-8 indique que l'incertitude sur une concentration mesurée par photométrie dépend d'une manière complexe de la valeur de la transmittance. Toutefois, la

[7] Pour plus d'informations, voir J. D. Ingle Jr et S. R Crouch, *Spectrochemical Analysis*, chapitre 5, Englewood Cliffs, NJ : Prentice Hall, 1988 ; J. Galbán, S. de Marcos, I. Sanz, C. Ubide et J. Zuriarrain, *Anal.. Chem.*, **2007**, *79*, 4763, **DOI**: 10.1021/ac071933h.

TABLEAU 26-4

Catégories d'erreurs aléatoires liées à l'appareillage affectant les mesures de transmittance

Catégorie	Origine	Écart-type relatif sur la concentration, en fonction de T
$\sigma_T = k_1$	Résolution de l'affichage ; bruit du détecteur thermique ; courant d'obscurité et bruit d'amplificateur	$\frac{\sigma_c}{c} = \frac{0{,}434}{\log T} \times \frac{k_1}{T}$ (26-9)
$\sigma_T = k_2\sqrt{T^2 + T}$	Bruit de grenaille du détecteur de photons	$\frac{\sigma_c}{c} = \frac{0{,}434}{\log T} \times k_2\sqrt{1 + \frac{1}{T}}$ (26-10)
$\sigma_T = k_3 T$	Incertitude sur la position de la cellule ; fluctuations de l'intensité de la source	$\frac{\sigma_c}{c} = \frac{0{,}434}{\log T} \times k_3$ (26-11)

Note : σ_T est l'écart-type sur la transmittance ; σ_c/c est l'écart-type relatif sur la concentration ; T est la transmittance et k_1, k_2 et k_3 sont des constantes pour un instrument donné.

Les incertitudes sur les concentrations mesurées par spectrophotométrie dépendent d'une manière complexe de la valeur de la transmittance. Elles peuvent être indépendantes de T, proportionnelles à $\sqrt{T^2 + T}$ ou proportionnelles à T.

situation est encore plus compliquée que ne le suggère l'équation, car, dans de nombreux cas, l'incertitude σ_T dépend également de T. Dans une étude théorique et expérimentale détaillée, Rothman, Crouch et Ingle[8] ont décrit plusieurs sources d'erreurs instrumentales aléatoires et ont montré l'effet global de ces erreurs sur la précision des mesures de concentration. Les erreurs sont classées en trois catégories : celles pour qui la valeur de σ_T est (1) indépendante de T, (2) proportionnelle à $\sqrt{T^2 + T}$ et (3) proportionnelle à T. Le **tableau 26-4** résume les informations concernant ces sources d'incertitude. Lorsqu'on porte les trois expressions de σ_T de la première colonne dans l'équation 26-8, on obtient les trois équations de l'écart-type relatif sur la concentration σ_c/c qui sont données dans la troisième colonne du tableau 26-4.

Les erreurs sur la concentration lorsque $\sigma_T = k_1$. Pour de nombreux photomètres et spectrophotomètres, l'écart-type sur la mesure de T est constant et indépendant de la valeur de T. Ce type d'erreur aléatoire se rencontre souvent dans les appareils à lecture directe avec affichage analogique qui ont une résolution assez limitée. La taille d'une échelle est telle que la lecture ne peut être effectuée à mieux que quelques dixièmes de pour-cent de la valeur à fond d'échelle, et la grandeur de cette incertitude est la même d'un bout à l'autre de l'échelle. Pour les appareils peu coûteux, on observe généralement des écarts-types d'environ 0,003 ($\sigma_T = \pm 0{,}003$).

EXEMPLE 26-4

On a effectué une analyse spectrophotométrique à l'aide d'un appareil dont l'écart-type absolu vaut ± 0,003 sur toute son échelle de transmittance. Calculez l'écart-type relatif sur la concentration qui résulte de cette incertitude lorsque l'absorbance de la solution d'analyte vaut (a) 1,000 et (b) 2,000.

Solution

(a) Pour transformer l'absorbance en transmittance, on écrit

$$\log T = -A = -1{,}000$$
$$T = 10^{-1{,}000} = 0{,}100$$

[8] L. D. Rothman, S. R. Crouch et J. D. Ingle Jr., *Anal. Chem.*, **1975**, *47*, 1226, **DOI**: 10.1021/ac60358a029.

Pour cet appareil, $\sigma_T = k_1 = \pm 0{,}003$ (voir la première entrée du tableau 26-4). En portant cette valeur ainsi que $T = 0{,}100$ dans l'équation 26-8, on obtient

$$\frac{\sigma_c}{c} = \frac{0{,}434}{\log 0{,}100} \times \frac{\pm 0{,}003}{0{,}100} = \pm 0{,}013 \ \ (1{,}3\%)$$

(b) Pour $A = 2{,}000$, $T = 10^{-2{,}000} = 0{,}010$

$$\frac{\sigma_c}{c} = \frac{0{,}434}{\log 0{,}010} \times \frac{\pm 0{,}003}{0{,}010} = \pm 0{,}065 \ \ (6{,}5\%)$$

Les données de la courbe *A* de la **figure 26-10** ont été calculées de la même manière que celles de l'exemple 26-4. Notez que l'écart-type relatif sur la concentration passe par un minimum pour une absorbance d'environ 0,5 et augmente rapidement quand l'absorbance est inférieure à 0,1 ou supérieure à environ 1,5.

La **figure 26-11a** donne l'écart-type relatif en fonction de l'absorbance pour des concentrations déterminées expérimentalement à l'aide du photomètre peu coûteux représenté sur la figure 25-19, mais avec un compteur analogique désuet plutôt qu'un affichage digital. La similitude frappante entre cette courbe et la courbe *A* de la figure 26-10 indique que cet appareil est affecté d'une erreur indéterminée absolue d'environ ± 0,003 et que cette erreur est indépendante de la transmittance. Il est probable que cette erreur trouve son origine dans la résolution limitée de l'échelle de lecture. Un affichage digital avec une résolution suffisante, comme sur la figure 25-19, est moins susceptible de ce type d'erreur.

Beaucoup de spectrophotomètres infrarouge présentent aussi une erreur indéterminée indépendante de la transmittance. Dans ces appareils, l'origine de l'erreur est liée au détecteur thermique. Les fluctuations du signal de sortie de ce type de transducteur sont indépendantes de sa valeur ; en fait, on observe même ces fluctuations en l'absence de rayonnement. Un graphique des données expérimentales obtenues à l'aide d'un spectrophotomètre infrarouge ressemble à celui de la figure 26-11a. Toutefois, la courbe est déplacée vers le haut à cause du plus grand écart-type associé aux mesures dans l'infrarouge.

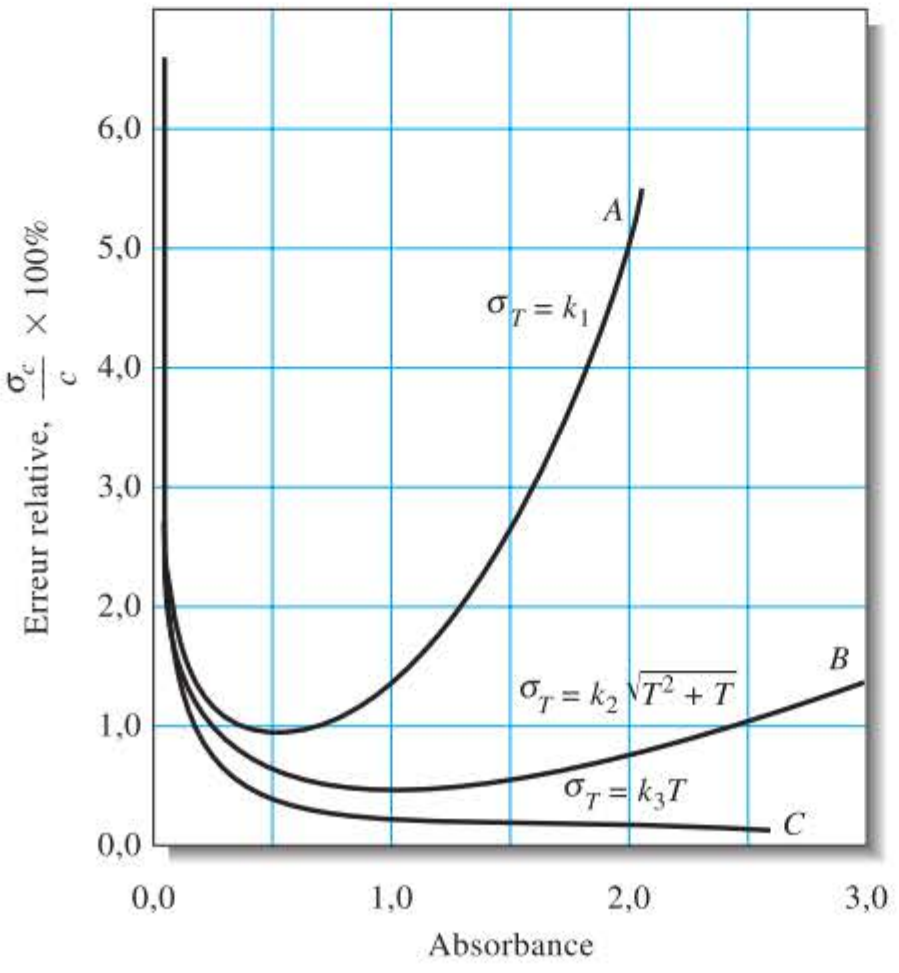


Figure 26-10 Courbes d'erreur pour différentes catégories d'incertitudes instrumentales.

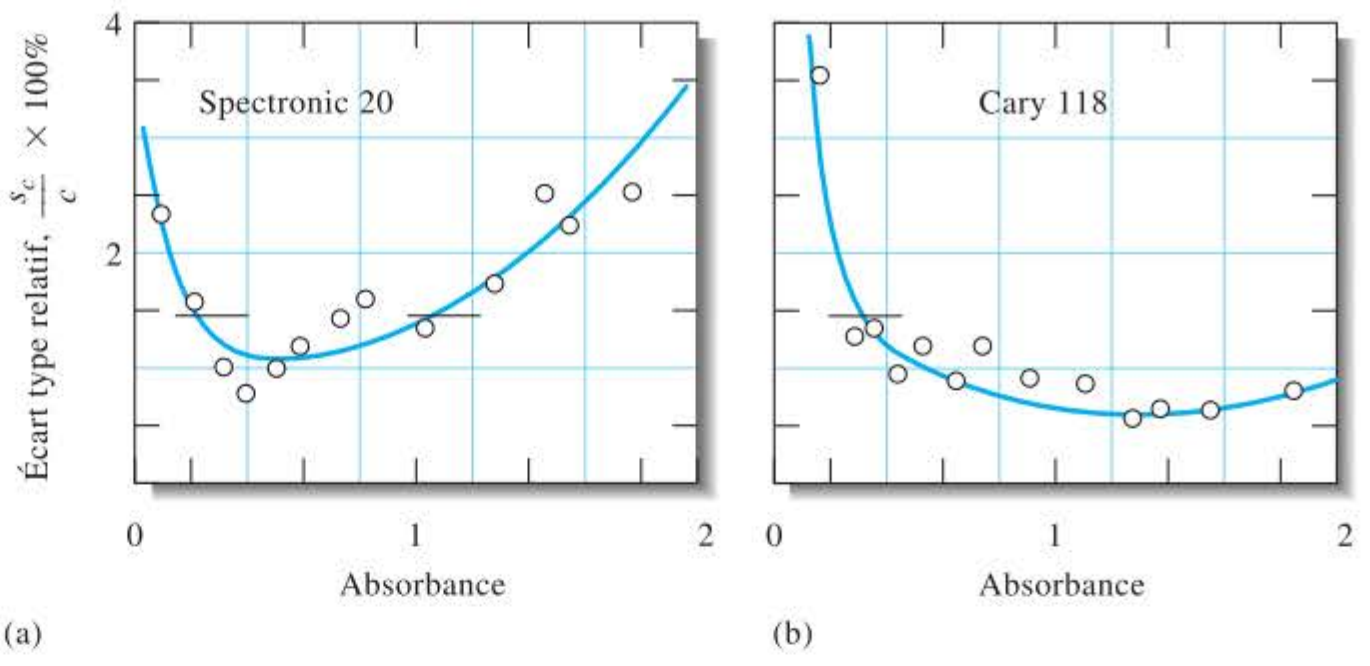


Figure 26-11 Courbes expérimentales reliant les incertitudes relatives sur la concentration à l'absorbance pour deux spectrophotomètres. Données obtenues avec (a) un Spectronic 20, un appareil peu coûteux (Figure 25-19) et (b) un Cary 118, un appareil de haut de gamme. (W. E. Harris et B. Kratochvil, *An Introduction to Chemical Analysis,* p. 384. Philadelphia : Saunders College Publishing, 1981. Reproduit avec autorisation des auteurs.)

Les erreurs sur la concentration lorsque $\sigma_T = k_2\sqrt{T^2 + T}$. Ce type d'incertitude aléatoire est caractéristique des spectrophotomètres les plus performants. Elle trouve son origine dans le bruit de grenaille (résultant de la conversion photon-électron sur la photocathode) qui se traduit par une fluctuation aléatoire autour d'une valeur moyenne du signal de sortie des photomultiplicateurs et des tubes photoélectriques. L'équation 26-10 du tableau 26-4 décrit l'effet du bruit de grenaille sur l'écart-type relatif des mesures de concentration. La courbe *B* de la figure 26-10 représente le graphique de cette fonction, obtenu en prenant $k_2 = \pm\ 0{,}003$, ce qui est une valeur courante pour des spectrophotomètres de haut de gamme.

La figure 26-11b montre un graphique expérimental analogue obtenu à l'aide d'un spectrophotomètre ultraviolet/visible de haut de gamme. Notez que, contrairement aux appareils moins coûteux, ces appareils permettent de mesurer des absorbances supérieures à 2,0 sans diminution importante de la qualité des données.

Les erreurs sur la concentration lorsque $\sigma_T = k_3T$. Si l'on remplace σ_T par k_3T dans l'équation 26-8, on constate que l'écart-type relatif sur la concentration est inversement proportionnel au logarithme de la transmittance (équation 26-11 du tableau 26-4). La courbe *C* de la figure 26-10, qui est un graphique de l'équation 26-11, montre que ce type d'incertitude est important aux faibles absorbances (transmittances élevées) mais tend vers zéro aux absorbances élevées.

Aux faibles absorbances, la précision obtenue avec des appareils à double faisceau de haut de gamme est souvent décrite par l'équation 26-11. Cette erreur résulte de la difficulté de reproduire le positionnement des cellules par rapport à l'axe du faisceau lors de mesures successives. Cette influence du positionnement résulte probablement de petites imperfections des fenêtres de la cellule, telles que la transparence et les pertes par réflexion diffèrent d'un point à l'autre de la fenêtre.

Il est possible d'évaluer k_3 dans l'équation 26-11 en comparant la précision de mesures d'absorbance effectuées de la manière habituelle et la précision de mesures où les cellules restent en place et où les solutions sont introduites à l'aide d'une seringue. Ce type d'expérience effectué à l'aide d'un spectrophotomètre de haut de gamme a donné une valeur de 0,013 pour k_3. La courbe *C* de la figure 26-10 a été obtenue en utilisant cette valeur numérique dans l'équation 26-11. Les erreurs dues au positionnement de la cellule affectent toutes les mesures spectrophotométriques où les cellules sont déplacées entre les mesures.

Les fluctuations d'intensité de la source causent aussi des écarts-types qui sont décrits par l'équation 26-11. Ce type de comportement se rencontre parfois dans des appareils à simple faisceau peu coûteux dont l'alimentation est mal stabilisée et dans des appareils à infrarouge.

Résumé de la feuille de calcul Dans le chapitre 12 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*, 2e éd., on explore les erreurs sur les mesures spectrophotométriques en simulant des courbes d'erreur comme celles que l'on voit sur les figures 26-10 et 26-11.

26A-4 Titrages photométriques et spectrophotométriques

On peut utiliser les mesures photométriques et spectrophotométriques pour déterminer les points de fin de titrage.[9] Cette application des mesures d'absorption nécessite qu'au moins un des réactifs ou des produits de la réaction soit absorbant ou que l'on ajoute un indicateur coloré à la solution d'analyte.

Les courbes de titrage

Une courbe de titrage photométrique est un graphique de l'absorbance (corrigée pour tenir compte de la variation de volume) en fonction du volume de réactif titrant. Si on choisit bien les conditions expérimentales, la courbe est constituée de deux parties linéaires de pentes différentes, l'une avant et l'autre après le point d'équivalence. Le point de fin de titrage est déterminé par l'intersection des droites obtenues par extrapolation des deux parties linéaires.

La **figure 26-12** montre des exemples de courbes de titrage photométrique. La figure 26-12a est la courbe de titrage d'une espèce non absorbante par un réactif titrant absorbant qui est décoloré lors de la réaction, comme le titrage de l'ion thiosulfate par l'ion triiodure. La courbe de titrage correspondant à la formation d'un produit absorbant à partir de réactifs non absorbants est représentée sur la figure 26-12b ; on observe une courbe de ce type lors du titrage de l'ion iodure par une solution étalon d'ion iodate pour former du triiodure. Les autres figures présentent les courbes obtenues à partir de différentes combinaisons de réactifs et de produits absorbants ou non.

Pour obtenir des courbes de titrage dont on peut extrapoler des parties linéaires, il faut que l'(les) espèce(s) absorbante(s) obéisse(nt) à la loi de Beer. De plus, les absorbances doivent être corrigées pour tenir compte des variations de volume en multipliant l'absorbance mesurée par $(V + v)/V$ où V est le volume initial de la solution et v le volume de réactif titrant ajouté. Dans certains cas, on peut obtenir des points de fin de titrage corrects même pour des systèmes qui n'obéissent pas strictement à la loi de Beer. Une variation brusque dans la pente de la courbe de titrage signale la position du volume du point de fin de titrage.

L'appareillage

Les titrages photométriques s'effectuent habituellement à l'aide d'un spectrophotomètre ou d'un photomètre modifié de manière à fixer le récipient où se fait le titrage dans le trajet du faisceau lumineux. Après avoir sélectionné la longueur d'onde de travail ou avoir inséré le filtre approprié, on règle 0% T de la manière habituelle. On place ensuite la solution d'analyte dans le trajet du faisceau lumineux et on règle l'absorbance à une valeur convenable en modifiant l'intensité de la source ou la sensibilité du détecteur. Il n'est généralement pas nécessaire de mesurer l'absorbance réelle puisque des valeurs relatives sont parfaitement adéquates pour détecter le point de fin de titrage. Les mesures de titrage sont ensuite effectuées sans modifier les réglages de l'appareil : l'intensité de la source de rayonnement et la réponse du détecteur doivent rester constantes pendant toute la durée du titrage photométrique. On utilise habituellement des cellules cylindriques et il faut prendre soin d'éviter tout déplacement de la cellule qui pourrait

[9] Pour plus d'informations, voir J. B. Headridge, *Photometric Titrations.* New York : Pergamon Press, 1961.

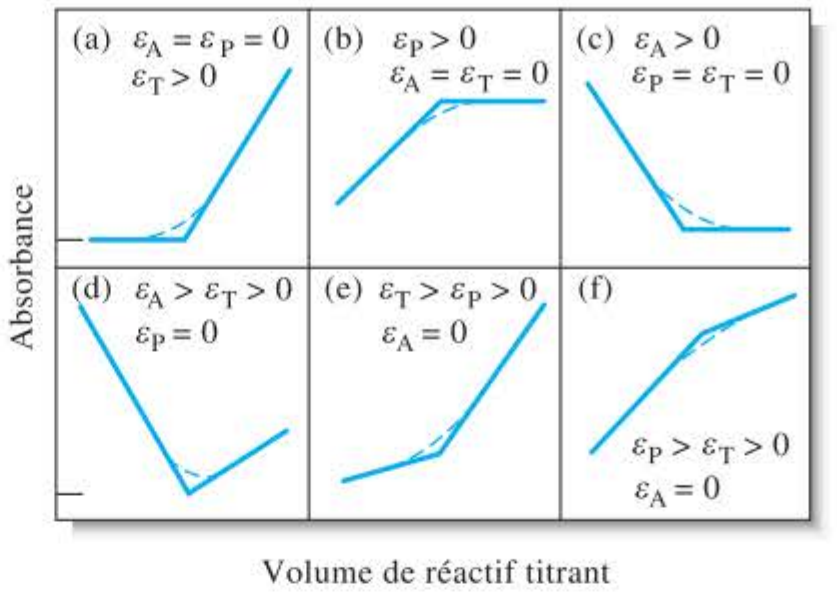


Figure 26-12 Exemples de courbes de titrage photométriques. Les coefficients d'absorption molaires de l'analyte, du réactif titrant et du produit sont respectivement ε_A, ε_T, ε_P.

modifier la longueur du trajet optique. Pour effectuer des titrages photométriques, on a employé des photomètres à filtre autant que des spectrophotomètres.

Applications des titrages photométriques

Les titrages photométriques sont souvent plus exacts que les dosages photométriques directs. ›

Les résultats obtenus par titrage photométrique sont souvent plus exacts que ceux qui résultent d'une mesure photométrique directe parce que la détermination du point de fin de titrage repose sur l'exploitation de plusieurs mesures. De plus, la présence d'autres espèces absorbantes ne cause pas d'interférence puisqu'on ne mesure qu'une variation d'absorbance.

Un avantage de la détermination du point de fin de titrage photométrique par extrapolation est que les valeurs expérimentales sont récoltées loin du point d'équivalence où l'absorbance change progressivement. Par conséquent, la constante d'équilibre de la réaction ne doit pas être aussi élevée que pour une courbe de titrage sigmoïdale qui dépend d'observations proches du point d'équivalence (comme les points de fin de titrage potentiométriques ou en présence d'un indicateur). Pour la même raison, la détection photométrique permet de titrer des solutions plus diluées.

La détermination photométrique du point de fin de titrage s'applique à tous les types de réactions. Par exemple, la plupart des oxydants étalons ont des spectres d'absorption caractéristiques et donc des points de fin de titrage détectables par photométrie. Bien que la plupart des acides et des bases étalons ne soient pas absorbants, l'introduction d'indicateurs acido-basiques permet d'effectuer des titrages photométriques. Le point de fin de titrage photométrique est également conseillé pour les titrages par l'EDTA ou par d'autres agents complexants. La **figure 26-13** illustre l'application de cette technique aux titrages successifs du bismuth(III) et du cuivre(II). À 745 nm, ni les cations, ni l'EDTA, ni le complexe du bismuth ne sont absorbants, alors que le complexe du cuivre l'est. Dans la première partie du titrage, lorsque le complexe EDTA–bismuth(III) se forme ($K_f = 6{,}3 \cdot 10^{22}$), l'absorbance de la solution reste nulle jusqu'à ce que pratiquement tout le bismuth soit titré. Dès que le complexe du cuivre commence à se former ($K_f = 6{,}3 \cdot 10^{18}$), l'absorbance de la solution augmente. Cette augmentation se poursuit jusqu'au point d'équivalence du cuivre. L'addition ultérieure de réactif n'entraîne plus aucune variation d'absorbance. Il en résulte deux points de fin de titrage bien définis, comme le montre la figure 26-13.

La détermination photométrique du point de fin de titrage a aussi été adaptée aux réactions de précipitation. La présence de solide en suspension provoque une diminution de la puissance rayonnante de la source lumineuse suite à la diffusion de la lumière par les particules de précipité. Le point d'équivalence est atteint lorsque le solide cesse de se former et que la quantité de lumière qui atteint le détecteur reste constante. Ce type de détection est appelé **turbidimétrie** parce que la quantité de lumière qui atteint le détecteur est une mesure de la **turbidité** de la solution.

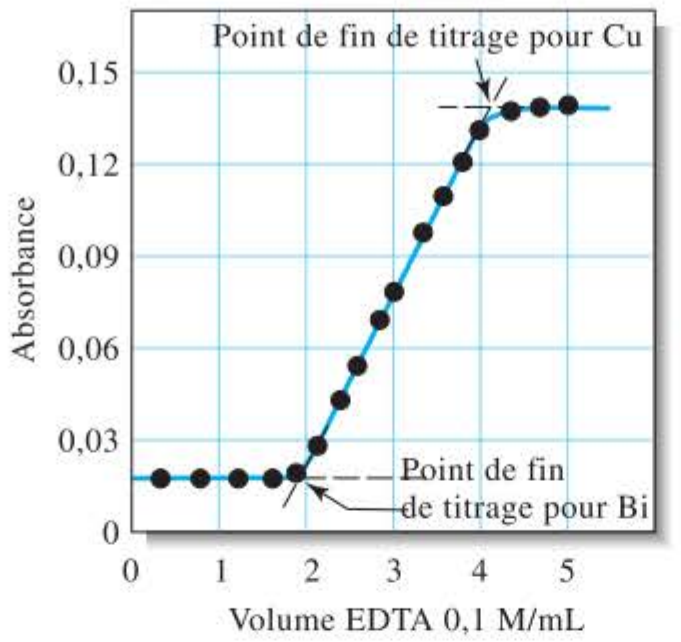


Figure 26-13 Courbe de titrage photométrique à 745 nm de 100 mL d'une solution $2{,}0 \cdot 10^{-3}$ M en Bi^{3+} et en Cu^{2+}. (Reproduit avec l'autorisation de A. L. Underwood, *Anal. Chem.*, **1954**, *26*, 1322, **DOI**: 10.1021/ac60092a017. Copyright 1954 *American Chemical Society*.)

Résumé de la feuille de calcul Dans le chapitre 12 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*, 2e éd., on explore les méthodes de traitement des données des titrages spectrophotométriques. On analyse les données des titrages par la méthode des moindres carrés et on utilise les paramètres résultants pour calculer la concentration de l'analyte.

26A-5 Études spectrophotométriques d'ions complexes

On peut déterminer la composition stœchiométrique d'un complexe en solution sans l'isoler en tant que composé pur.

La spectrophotométrie est un outil précieux pour déterminer la composition d'ions complexes en solution et pour déterminer leur constante de formation. L'intérêt majeur de cette technique réside dans le fait qu'on peut effectuer des mesures quantitatives d'absorption sans perturber les équilibres étudiés. Bien que beaucoup d'études spectrophotométriques de complexes impliquent des systèmes dans lesquels un réactif ou un produit est absorbant, elles permettent aussi d'étudier des systèmes non absorbants. Par exemple, on peut déterminer la composition et la constante de formation d'un complexe du fer(II) et d'un ligand non absorbant en mesurant la diminution d'absorbance lors de l'addition de différentes quantités de ligand non absorbant à des solutions du complexe coloré fer(II)-phénanthroline-1,10. Pour mener à bien cette étude, il faut connaître la constante de formation du complexe fer(II)-phénanthroline-1,10 ($K_f = 2 \cdot 10^{21}$) et sa composition (3:1).

Les trois techniques les plus utilisées pour l'étude des ions complexes sont (1) la méthode des variations continues, (2) la méthode du rapport molaire et (3) la méthode du rapport des pentes. On illustre ces méthodes pour les complexes ligand-ion métallique, mais le principe s'applique à d'autres cas.

La méthode des variations continues

Dans la méthode des variations continues, on mélange des solutions de cation et de ligand de concentrations analytiques identiques de manière à ce que le volume total et le nombre total de moles de réactifs dans chaque mélange soit constant, mais que le rapport des moles de réactifs varie systématiquement (par exemple, 9:1, 8:2, 7:3, etc.). L'absorbance de chaque solution est ensuite mesurée à une longueur d'onde adéquate et corrigée en tenant compte de l'absorbance du mélange en l'absence de toute réaction. La valeur corrigée de l'absorbance est portée en fonction de la fraction molaire d'un réactif, soit $V_M/(V_M + V_L)$, où V_M est le volume de la solution de cation et V_L celui du ligand. Un exemple de courbe est représenté sur la **figure 26-14**. Un maximum (ou un minimum si le complexe est moins absorbant que les réactifs) s'observe pour un rapport de volumes V_M/V_L qui correspond au rapport des nombres de moles de cation et de ligand dans le complexe. Sur la figure 26-14, $V_M/(V_M + V_L)$ vaut 0,33 et $V_L/(V_M + V_L)$

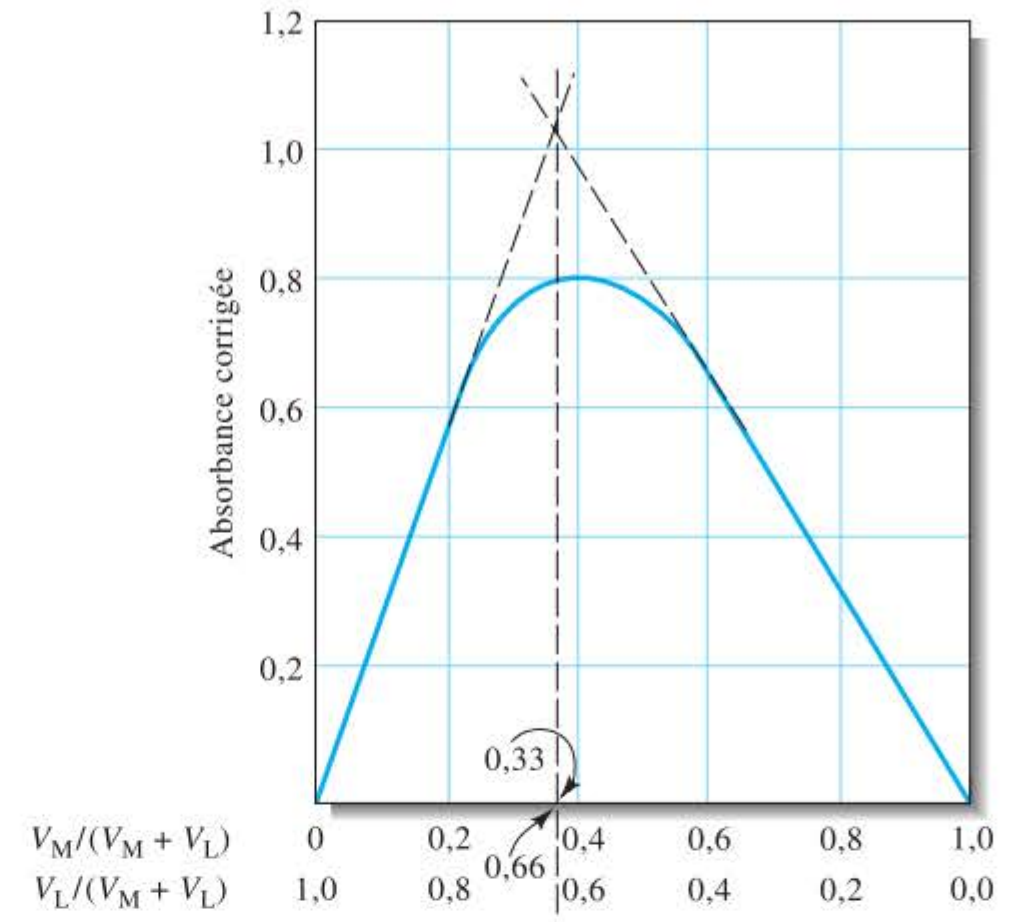


Figure 26-14 Méthode des variations continues appliquée à un complexe 1:2 (ML_2).

vaut 0,66 ; par conséquent, V_M/V_L est égal à 0,33/0,66, ce qui indique que le complexe a pour formule ML_2.

La courbure du tracé expérimental de la figure 26-14 indique que la réaction de formation du complexe n'est pas totale. On peut évaluer la constante de formation d'un complexe en mesurant les écarts aux droites théoriques qui représentent la courbe que l'on obtiendrait si la réaction entre le ligand et le métal était complète.

La méthode du rapport molaire

Dans la méthode du rapport molaire, on prépare une série de solutions pour lesquelles la concentration analytique d'un des réactifs (généralement le cation) est constante tandis que celle de l'autre est variable. On porte ensuite l'absorbance en fonction du rapport molaire. Si la constante de formation du complexe est suffisante, on obtient deux droites de pentes différentes dont le point d'intersection correspond au rapport molaire des deux partenaires dans le complexe. La **figure 26-15** représente deux exemples de graphiques de rapports molaires. Notez que le ligand du complexe 1:2 est absorbant à la longueur d'onde choisie comme le montre la pente positive observée après le point d'équivalence, alors que le cation non complexé impliqué dans le complexe 1:1 est absorbant puisque l'absorbance initiale n'est pas nulle.

On peut évaluer les constantes de formation des complexes à partir des absorbances mesurées dans la partie non linéaire des courbes expérimentales.

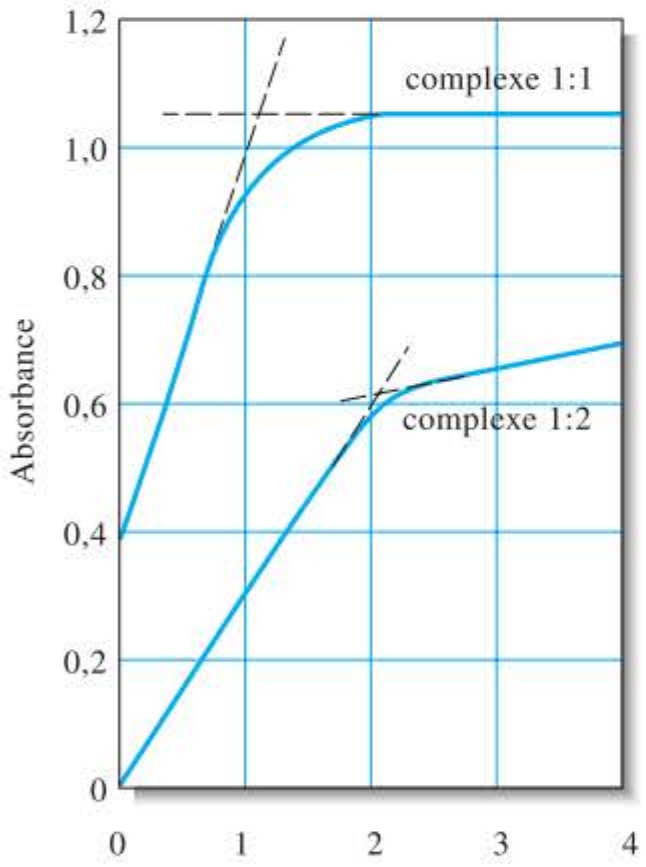


Figure 26-15 Méthode du rapport molaire appliquée à un complexe 1:1 et à un complexe 1:2. Le complexe 1:2 est le plus stable des deux complexes, comme l'indique la plus grande proximité entre la courbe expérimentale et les droites extrapolées. Plus la courbe est proche des droites extrapolées, plus la constante de formation du complexe est grande ; plus elle en est éloignée, plus la constante de formation du complexe est petite.

EXEMPLE 26-5

Écrivez des équations pour calculer les concentrations à l'équilibre de toutes les espèces impliquées dans la réaction de formation du complexe 1:2 qui est illustrée par la figure 26-15.

Solution

En se basant sur les données, on peut écrire deux expressions de bilan de matière. Ainsi, pour la réaction

$$M + 2L \rightleftharpoons ML_2$$

on peut écrire

$$c_M = [M] + [ML_2]$$

$$c_L = [L] + 2[ML_2]$$

où c_M et c_L sont respectivement les concentrations molaires du cation M et du ligand L avant que la réaction ne se produise. En cellules de 1 cm, l'absorbance de la solution vaut

$$A = \varepsilon_M[M] + \varepsilon_L[L] + \varepsilon_{ML2}[ML_2]$$

Sur le graphique de l'absorbance en fonction du rapport molaire, on voit que $\varepsilon_M = 0$. On peut obtenir les valeurs de ε_L et ε_{ML} à partir des deux parties rectilignes de la courbe. Il suffit d'un petit nombre, voire d'une seule mesure de A dans la région courbe du graphique, pour calculer les concentrations à l'équilibre des trois espèces et donc la constante de formation du complexe.

Un graphique de l'absorbance en fonction du rapport molaire peut mettre en évidence la formation successive de deux ou plusieurs complexes par autant de changements de pente, à condition que les complexes aient des coefficients d'absorption molaires différents et que leurs constantes de formation ne soient pas trop proches l'une de l'autre.

La méthode du rapport des pentes

La méthode du rapport des pentes est surtout utilisée pour les complexes peu stables, mais elle ne s'applique qu'aux systèmes où il ne se forme qu'un seul complexe. Son utilisation suppose (1) que la réaction de complexation peut être rendue pratiquement complète par un grand excès de l'un des réactifs, (2) que le système obéit à la loi de Beer dans ces conditions et (3) que seul le complexe est absorbant à la longueur d'onde de travail.

Considérons la réaction de formation du complexe M_xL_y à partir de x moles du cation M et de y moles du ligand L :

$$xM + yL \rightleftharpoons M_xL_y$$

Les expressions des bilans de matière pour ce système sont

$$c_M = [M] + x[M_xL_y]$$

$$c_L = [L] + y[M_xL_y]$$

où c_M et c_L sont les concentrations analytiques molaires des deux réactifs. Si la concentration analytique de L est très élevée, l'équilibre est tout à fait déplacé vers la droite et $[M] << x[M_xL_y]$. Dans ces conditions, la première expression de bilan de matière se réduit à

$$c_M = x[M_xL_y]$$

Si la loi de Beer s'applique,

$$A_1 = \varepsilon b[M_xL_y] = \varepsilon b c_M / x$$

où ε est le coefficient d'absorption molaire de M_xL_y et b la longueur du trajet d'absorption. S'il y a assez de L pour vérifier l'hypothèse $[M] << x[M_xL_y]$, le graphique de l'absorbance en fonction de c_M est une droite dont la pente est égale à $\varepsilon b/x$.

Lorsque c_M est très grand, on considère que $[L] << y[M_xL_y]$, et la deuxième équation de bilan de matière se réduit à

$$c_L = y[M_xL_y]$$

et

$$A_2 = \varepsilon b[M_xL_y] = \varepsilon b c_L / y$$

À nouveau, si les hypothèses sont valables, on observe une relation linéaire entre A et c_L aux concentrations élevées en M. La pente de cette droite est égale à $\varepsilon b/y$.

Le rapport des pentes des deux droites donne le rapport des coefficients stœchiométriques entre M et L :

$$\frac{\varepsilon b / x}{\varepsilon b / y} = \frac{y}{x}$$

Résumé de la feuille de calcul Dans le chapitre 12 de *Applications of Microsoft ® Excel in Analytical Chemistry*, 2e éd., on explore la méthode des variations continues en utilisant les fonctions pente et ordonnée à l'origine, et on apprend comment élaborer des graphiques en médaillon.

26B MÉTHODES PHOTOMÉTRIQUES ET SPECTROPHOTOMÉTRIQUES AUTOMATISÉES

Le premier appareil d'analyse chimique complètement automatisé (*AutoAnalyzer ® Technicon*) est apparu sur le marché en 1957. Cet appareil était conçu pour répondre aux besoins des laboratoires d'analyse médicale qui procèdent aux analyses de routine de plus d'une douzaine d'espèces chimiques dans des échantillons de sang et d'urine. La médecine moderne requiert une telle quantité de ces analyses qu'il est nécessaire de maintenir leur coût à un niveau raisonnable. Ces deux considérations sont à la base du développement de systèmes analytiques qui effectuent simultanément plusieurs analyses avec un minimum d'intervention humaine. L'utilisation d'appareils automatiques a dépassé le cadre des laboratoires d'analyse médicale pour s'étendre aux laboratoires de contrôle de procédés industriels et au dosage de routine d'un large spectre de substances dans l'air, l'eau, les sols, et les produits agricoles et pharmaceutiques. Dans la plupart de ces applications, les analyses sont effectuées par photométrie, spectrophotométrie ou fluorimétrie.

Dans le paragraphe 8C, on a décrit plusieurs techniques automatisées de manipulation des échantillons comprenant des méthodes discrètes et à flux continu. Dans ce paragraphe, on explore l'appareillage et deux applications d'analyse par injection dans un flux continu* avec une détection photométrique.

26B-1 Appareillage

La **figure 26-16a** est le schéma d'écoulement du plus simple de tous les systèmes à injection dans un flux continu. Dans ce cas, un réactif colorimétrique de l'ion chlorure est pompé par une pompe péristaltique dans une vanne qui permet d'injecter des échantillons dans le flux en écoulement. L'échantillon et le réactif passent ensuite dans un serpentin réactionnel long de 50 cm où le réactif diffuse dans la zone de l'échantillon et forme un produit coloré selon la séquence de réactions

$$Hg(SCN)_2(aq) + 2Cl^- \rightleftharpoons HgCl_2(aq) + 2SCN^-$$

$$Fe^{3+} + SCN^- \rightleftharpoons \underset{\text{rouge}}{Fe(SCN)^{2+}}$$

Du serpentin réactionnel, la solution passe dans un photomètre à écoulement équipé d'un filtre interférentiel à 480 nm.

Le signal de sortie enregistré pour une série d'étalons contenant de 5 à 75 ppm de chlorure est représenté sur la figure 26-16b. Notez qu'on a fait quatre injections de

*N.d.tr. : en anglais : *flow injection analysis (FIA)*.

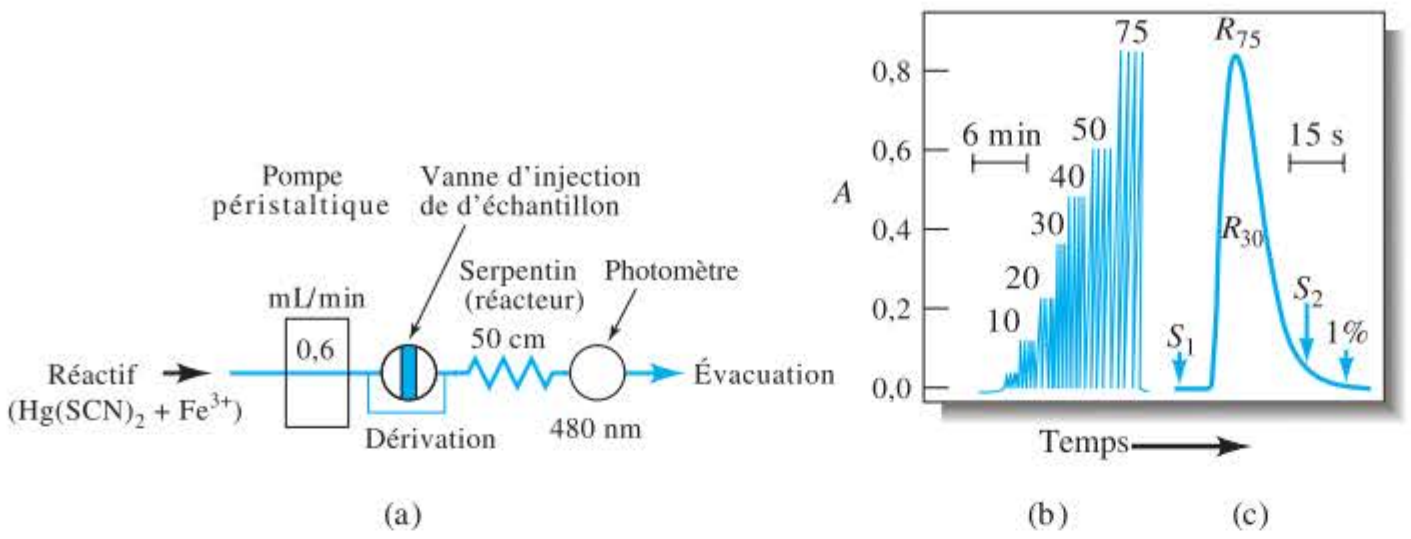


Figure 26-16 Dosage de chlorure par injection dans un flux continu. (a) Schéma du flux. (b) Affichage enregistré pour des essais répétés quatre fois sur des étalons contenant 5 à 75 ppm d'ion chlorure. (c) Balayage rapide de deux des étalons montrant la faible contamination réciproque des analytes (moins de 1%) d'un essai à l'autre. Notez que le point marqué 1% correspond au moment où apparaît la réponse d'un échantillon injecté au moment S_2. (Reproduit avec l'autorisation de E. H. Hansen et J. Ruzicka, *J. Chem. Educ.*, **1979**, *56*, 677, **DOI**: 10.1021/ed056p677. Copyright par the American Chemical Society.)

chaque étalon afin de montrer la reproductibilité du système. Les deux courbes de la figure 26-16c sont des balayages à grande vitesse d'échantillons contenant 30 (R_{30}) et 75 (R_{75}) ppm de chlorure. Ces courbes montrent que la contamination croisée est minimale dans ce courant non segmenté. En fait, il reste moins de 1% du premier analyte dans la cellule d'écoulement après 28 s, au moment de l'injection suivante (S_2). Ce dispositif permet d'effectuer le dosage de routine de l'ion chlorure dans les eaux usées et saumâtres ainsi que dans les échantillons de sérum.

Dispositif de transport de l'échantillon et du réactif

Dans une analyse par injection dans un flux continu, la solution est habituellement pompée dans un tuyau flexible à l'aide d'une pompe péristaltique, un dispositif où un fluide (liquide ou gaz) contenu dans un tube en plastique est comprimé par des rouleaux. La **figure 26-17** illustre le principe de fonctionnement de la pompe péristaltique. Une came montée sur ressort écrase en permanence le tuyau contre au moins deux des rouleaux, y forçant ainsi l'écoulement continu du fluide dans le tuyau. Ces pompes ont généralement 8 à 10 rouleaux disposés en cercle de sorte que la moitié d'entre eux écrasent le tuyau à tout instant. Ce dispositif permet d'obtenir un flux relativement exempt d'impulsion. Le débit est contrôlé par la vitesse du moteur qui doit être supérieure à 30 tr/min, et par le diamètre intérieur du tuyau. On trouve sur le marché une grande variété de sections (de 0,25 à 4 mm) qui permettent d'obtenir des débits compris entre 0,0005 et 40 mL/min. Les rouleaux des pompes péristaltiques commerciales sont assez longs pour que l'on pompe simultanément plusieurs flux de réactifs et d'échantillons. On utilise aussi des pompes à seringue et l'électroosmose pour induire l'écoulement dans les systèmes à injection de flux. On a miniaturisé les systèmes d'injection en utilisant des capillaires en silice fondue (de 25 à 100 μm) ou par la technologie **laboratoire sur puce** (voir encadré 8-1).

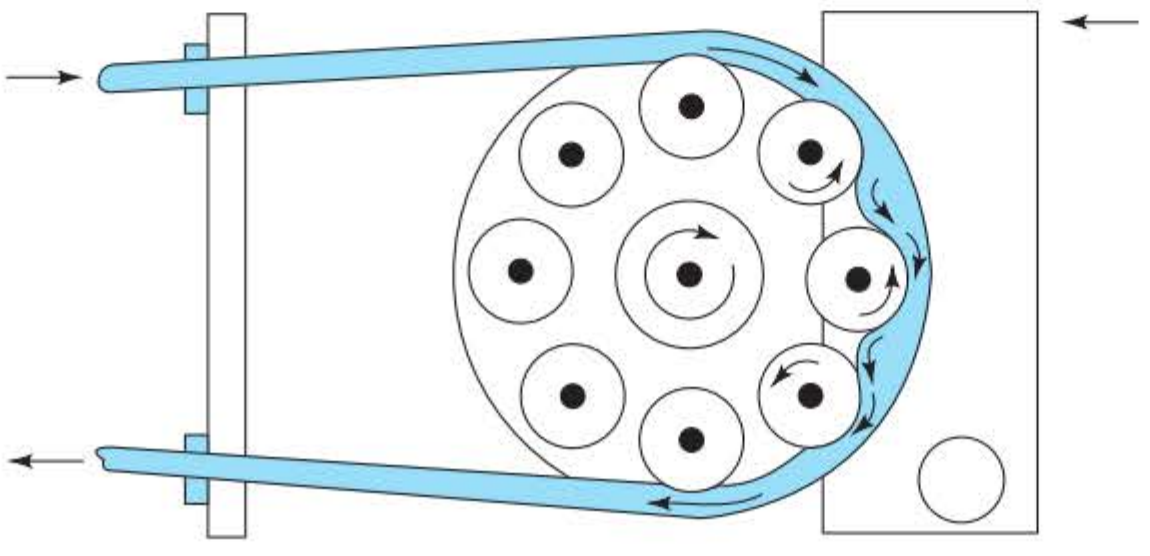


Figure 26-17 Schéma montrant un canal d'une pompe péristaltique. Plusieurs tuyaux supplémentaires peuvent être placés en dessous de celui que l'on voit (en dessous du plan du schéma) pour transporter plusieurs canaux d'un réactif ou d'un échantillon. (Reproduit d'après B. Karlberg et G. E. Pacey, *Flow Injection Analysis, A Practical Guide*. New York : Elsevier, 1989, p. 34. Avec l'autorisation de Elsevier.)

Les injecteurs d'échantillon et les détecteurs

En analyse par injection dans un flux continu, les volumes des échantillons sont compris entre 5 et 200 µL, le plus souvent entre 10 et 30 µL. Pour que l'analyse soit valable, il faut injecter la solution d'échantillon rapidement sous forme de bouchon, ou d'impulsion, de liquide ; de plus, les injections ne doivent pas perturber l'écoulement du flux porteur. Les systèmes d'injection les plus satisfaisants emploient des boucles d'échantillonnage semblables à celles qu'on utilise en chromatographie (par exemple, voir figure 33-6). Le mode de fonctionnement d'une boucle d'échantillonnage est illustré sur la figure 26-16a. Avec la soupape de la boucle dans la position représentée, les réactifs s'écoulent par la dérivation. Après avoir injecté l'échantillon dans la boucle, on fait tourner la soupape de 90 degrés et l'échantillon est entraîné par le flux où il constitue une zone bien définie. L'écoulement dans la dérivation cesse pratiquement quand la soupape est dans cette position parce que le diamètre de la boucle d'échantillonnage est beaucoup plus grand que celui du tube de dérivation.

Les analyseurs à injection dans un flux continu peuvent être relativement simples, constitués d'une pompe, d'une soupape d'injection, d'un tuyau en plastique et d'un détecteur. Les détecteurs les plus courants sont des photomètres à filtre et des spectrophotomètres.

Dans les analyseurs à écoulement continu, les détecteurs les plus courants sont des spectrophotomètres, des photomètres et des fluorimètres. On emploie aussi des systèmes électrochimiques, des réfractomètres, des spectromètres d'absorption ou d'émission atomique.

Techniques de pointe en injection dans un flux continu[10]

On a utilisé des méthodes par injection dans un flux continu pour effectuer des séparations, des titrages et des études cinétiques. De plus, on a utilisé plusieurs variantes de l'injection dans un flux continu, comme la FIA inverse, la FIA à injection séquentielle et la technologie laboratoire sur puce.

Les séparations par dialyse, par extraction liquide-liquide et par diffusion gazeuse s'effectuent facilement à l'aide des systèmes automatiques à injection dans un flux continu.

26B-2 Application d'analyse par injection dans un flux continu*

La figure 26-18 illustre un système d'injection dans un flux continu conçu pour le dosage spectrophotométrique automatique de la caféine dans des préparations pharmaceutiques d'acide acétylsalicylique après extraction de la caféine par le chloroforme. Après refroidissement dans un bain de glace pour minimiser l'évaporation, le chloroforme est mélangé dans un tube en T avec une solution alcaline de l'échantillon (voir figure 26-18). Après être passé dans un serpentin d'extraction de 2 m, le mélange entre dans un tube en T séparateur qui est soumis à un pompage différentiel, de sorte qu'environ 35% de la phase organique contenant la caféine passe dans la cellule d'écoulement alors que les autres 65% sont emportés vers l'évacuation avec la solution aqueuse qui contient le reste de l'échantillon. Pour éviter de contaminer la cellule d'écoulement avec de l'eau, des fibres de téflon, qui ne sont pas mouillées par l'eau, sont tordues en un fil et introduites dans l'entrée du tube en T de manière à former une courbe descendante. L'écoulement de chloroforme suit cette courbe vers la cellule du photomètre où la concentration en caféine est déterminée à partir de son pic d'absorption à 275 nm. Le signal de sortie du photomètre est semblable à celui qui est montré sur la figure 26-16b.

26C SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION INFRAROUGE

La spectroscopie infrarouge est un outil très puissant pour identifier les composés organiques et inorganiques purs, car, à l'exception de quelques molécules homonucléaires telles que O_2, N_2 et Cl_2, toutes les espèces moléculaires absorbent l'infrarouge. De plus,

[10] Pour plus d'informations sur les méthodes FIA, voir D. A. Skoog, F. J. Holler et S. R. Crouch, *Principles of Instrumental Analysis*, 6e éd., Belmont, CA : Brooks/Cole, 2007, p. 933-941.

* N.d.tr. : en anglais : *Flow Injection Analysis.*

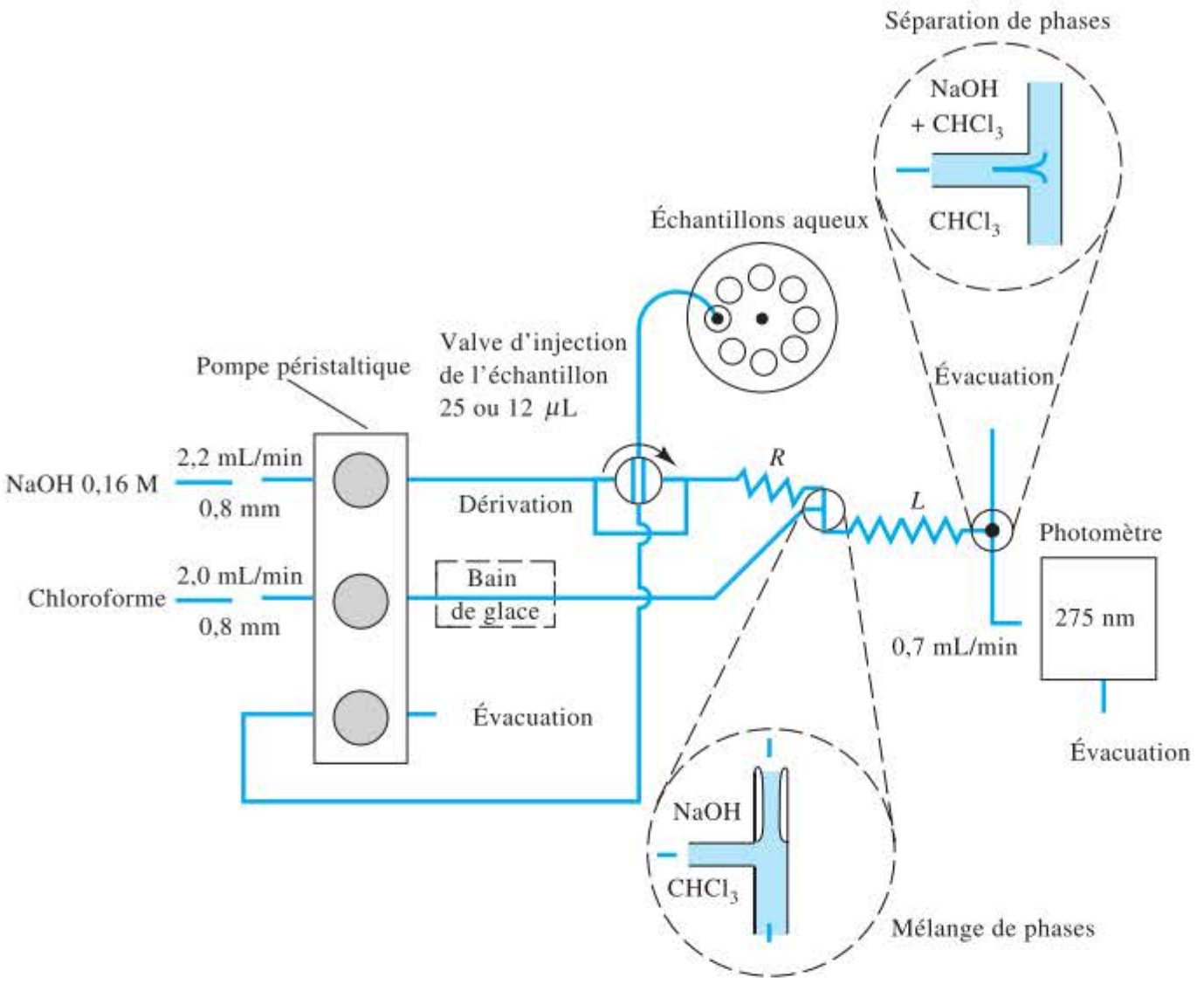


Figure 26-18 Appareil d'analyse par injection dans un flux continu pour le dosage de la caféine dans des préparations d'acide acétylsalicylique. Lorsque la valve est tournée à 90°, le flux est pratiquement nul dans la dérivation à cause de son faible diamètre. *R* et *L* sont des serpentins en téflon qui ont 0,8 mm de diamètre intérieur ; *L* mesure 2 m de long et la distance parcourue dans *R* du point d'injection au point de mélange est de 0,15 m. (Reproduit d'après B. Karlberg et S. Thelander, *Anal. Chim. Acta*, **1978**, *98*, 2, **DOI**: 10.1016/S0003-2670(01)83231-1 avec autorisation de Elsevier.)

à l'exception des molécules chirales à l'état cristallin, chaque espèce moléculaire a un spectre d'absorption infrarouge unique. Dès lors, la concordance exacte entre le spectre d'un composé de structure connue et celui d'un analyte permet d'identifier ce dernier sans aucun doute possible.

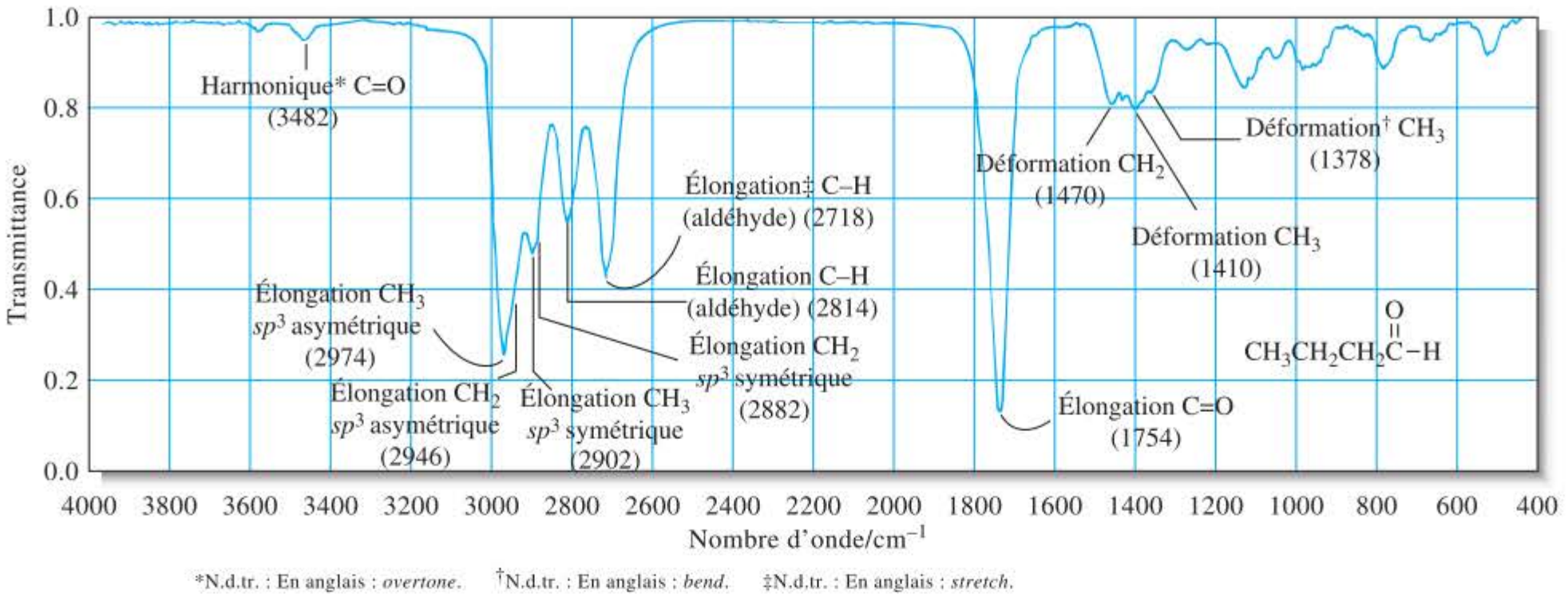
Pour l'analyse quantitative, la spectroscopie infrarouge est un outil moins performant que la spectroscopie dans le visible et l'ultraviolet, parce que l'étroitesse des pics qui caractérisent l'absorption infrarouge conduit habituellement à des écarts à la loi de Beer. De plus, les mesures d'absorbance infrarouge sont beaucoup moins précises. Néanmoins, lorsqu'on peut se contenter d'une précision limitée, la nature particulière du spectre infrarouge permet une analyse quantitative avec un degré de sélectivité qui peut compenser ses déficiences.[11]

26C-1 Les spectres d'absorption infrarouge

L'énergie du rayonnement infrarouge induit des transitions roto-vibrationnelles, mais est insuffisante pour exciter des transitions électroniques. Comme le montre la **figure 26-19**, un spectre infrarouge présente des bandes d'absorption étroites, très rapprochées, qui résultent de transitions entre les différents niveaux quantiques de vibration. Les niveaux rotationnels peuvent également donner naissance à une série de pics pour chaque état vibrationnel. Cependant, pour des échantillons liquides ou solides, la rotation est souvent gênée sinon empêchée, et les effets de ces petites différences d'énergie ne sont pas détectables. Dès lors, le spectre infrarouge d'un liquide comme celui de la figure 26-19 n'est constitué que d'une série de bandes vibrationnelles.

Le nombre de modes de vibration d'une molécule dépend du nombre d'atomes, et donc du nombre de liaisons, qu'elle contient. Même pour une molécule simple, le nombre de vibrations possibles est important. Par exemple, le *n*-butanal ($CH_3CH_2CH_2CHO$) a 33 modes de vibration, la plupart d'énergie différente. Ces vibrations ne conduisent pas toutes à des pics dans l'infrarouge mais, comme le montre la figure 26-19, le spectre du *n*-butanal est relativement complexe.

[11] Pour une discussion détaillée sur la spectroscopie infrarouge, voir N. B. Colthup, L. H. Daly et S. E. Wiberley, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, 3e éd., New York : Academic Press, 1990.



*N.d.tr. : En anglais : *overtone*. †N.d.tr. : En anglais : *bend*. ‡N.d.tr. : En anglais : *stretch*.

Figure 26-19 Spectre infrarouge du *n*-butanal (*n*-butyraldéhyde). L'échelle verticale est en transmittance, comme on le faisait auparavant. L'échelle horizontale est en nombre d'onde, qui est proportionnel à la fréquence et donc à l'énergie. La plupart des spectromètres IR récents peuvent fournir des transmittances ou des absorbances sur l'axe vertical et des nombres d'onde ou des longueurs d'onde sur l'axe horizontal. On représente généralement les spectres IR avec la fréquence qui augmente de droite à gauche pour des raisons historiques. Les premiers spectromètres IR présentaient des spectres avec la longueur d'onde qui augmentait de gauche à droite, ce qui correspondait à une échelle de fréquence de droite à gauche. Notez que l'on a assigné les vibrations associées à plusieurs bandes. Données du *NIST Mass Spec Data Center*, directeur S. E. Stein, « *Infrared Spectra* » dans *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69*, P. J. Linstrom et W. G. Mallard éds, Gaithersburg, MD : *National Institute of Standards and Technology,* Mars 2003 (http://webbook.nist.gov).

Modèle moléculaire du *n*-butanal.

L'absorption infrarouge s'observe non seulement pour des molécules organiques, mais aussi pour des complexes métalliques liés par covalence qui sont généralement actifs dans la région infrarouge de grande longueur d'onde. Les études dans l'infrarouge ont fourni beaucoup d'informations utiles concernant les ions métalliques complexes.

26C-2 Les appareils de spectrométrie infrarouge

On trouve trois types d'appareils à infrarouge dans les laboratoires actuels : les spectromètres (spectrophotomètres) dispersifs, les spectromètres à transformée de Fourier (FTIR) et les photomètres à filtre. Les deux premiers sont utilisés pour obtenir des spectres complets pour l'identification qualitative, alors que les photomètres à filtre servent aux études quantitatives. Les appareils à transformée de Fourier et à filtre ne sont pas dispersifs puis qu'ils n'utilisent ni réseau ni prisme pour décomposer le rayonnement en ses différentes longueurs d'onde.[12]

Les appareils dispersifs

À une différence près, la conception des appareils dispersifs à infrarouge est semblable celle des spectrophotomètres à double faisceau (dans le temps) représentés sur la figure 25-20c. La différence réside dans la position du compartiment de la cellule par rapport au monochromateur. Dans les appareils ultraviolet/visible, les cellules sont toujours placées entre le monochromateur et le détecteur afin d'éviter toute décomposition photochimique qui pourrait se produire si les échantillons étaient exposés à toute la puissance d'une source ultraviolet ou visible. Par contre, le rayonnement infrarouge n'est pas assez énergétique pour provoquer une photodécomposition ; dès lors, la cellule peut être placée entre la source et le monochromateur. L'avantage de cette configuration est que le rayonnement diffusé ou émis par le compartiment de la cellule est pratiquement éliminé par le monochromateur.

[12] Pour une discussion élémentaire des principes de la spectroscopie à transformée de Fourier, voir D. A. Skoog, F. J. Holler et T. A. Nieman, *Principles of Instrumental Analysis*, 6e éd., Belmont, CA: Brooks/Cole, 2007, p. 439–447.

Comme le montre le paragraphe 25A, les composantes des appareils à infrarouge diffèrent considérablement de ceux des appareils ultraviolet et visible. Ainsi, les sources infrarouge sont des solides portés à haute température plutôt que des lampes à deutérium ou à filament de tungstène, les réseaux infrarouge sont beaucoup plus espacés que ceux qui sont nécessaires pour le rayonnement ultraviolet/visible et les détecteurs infrarouge sont sensibles à la chaleur plutôt qu'aux photons. De plus, les parties optiques des appareils à infrarouge sont construites à partir de solides polis tels que le chlorure de sodium ou le bromure de potassium.

Les spectromètres à transformée de Fourier

Les spectromètres à transformée de Fourier pour l'infrarouge (FTIR) offrent les avantages de grandes sensibilité, résolution et vitesse d'acquisition des données (on obtient un spectre complet en moins d'une seconde). Les premiers appareils FTIR étaient des engins volumineux, complexes et coûteux contrôlés par des ordinateurs de recherche onéreux. Depuis les années 1980, l'appareillage a évolué et le prix des spectromètres et des ordinateurs a chuté de manière spectaculaire. À ce jour, les spectromètres FTIR sont d'usage courant et ont remplacé les vieux appareils dispersifs dans la plupart des laboratoires.

Le spectromètre à transformée de Fourier est le spectromètre infrarouge le plus courant. La grande majorité des appareils infrarouge commerciaux sont des systèmes FTIR.

Les appareils à transformée de Fourier ne contiennent aucun élément dispersif, et toutes les longueurs d'onde sont détectées et mesurées simultanément, en utilisant un interféromètre de Michelson comme on l'a décrit dans l'encadré 25-7. Pour séparer les longueurs d'onde, il faut moduler le signal de la source et lui faire traverser l'échantillon pour qu'il puisse être enregistré sous forme d'un **interférogramme** qui sera ensuite décodé par une transformation de Fourier, une opération mathématique effectuée par un ordinateur qui fait actuellement partie de presque tous les spectromètres. Bien que la théorie mathématique détaillée des mesures à transformée de Fourier sorte du cadre de cet ouvrage, le traitement qualitatif présenté dans les encadrés 25-7 et 26-1 devrait donner une idée de la manière de recueillir le signal IR et d'extraire le spectre à partir des données.

Un **interférogramme** est un enregistrement du signal produit par un interféromètre de Michelson. Le signal est traité par un processus mathématique appelé transformée de Fourier pour fournir un spectre IR.

La **figure 26-20** est une photo d'un spectromètre FTIR de table. On a besoin d'un ordinateur pour l'acquisition, l'analyse et la présentation des résultats. Cet appareil est relativement peu onéreux (environ 10 000 €), a une résolution meilleure que 0,8 cm^{-1} et atteint un rapport signal-bruit de 8000 pour une mesure de 5 secondes. Le spectre mesuré apparaît sur l'écran d'ordinateur où le logiciel intégré permet plusieurs options d'affichage (T%, A, zoom, hauteur de pic et aire de pic). Divers outils de traitement de données, comme la correction de ligne de base, la soustraction de spectres ou l'interprétation spectrale sont inclus dans le logiciel. Plusieurs accessoires permettent d'effectuer des mesures sur des échantillons gazeux, liquides ou solides, ou d'appliquer des techniques comme la réflexion totale atténuée (ATR). Certains spectromètres FTIR de table sont autosuffisants, avec un ordinateur intégré pour l'acquisition des données, leur analyse et leur présentation. Ces appareils sont généralement moins flexibles en termes de logiciel, de modes d'affichage et de stockage de données que les instruments connectés séparément à un ordinateur.

Un appareil de qualité recherche peut coûter plus de 50 000 €. Il peut avoir une résolution d'au moins 0,10 cm^{-1} et présenter un rapport signal-bruit supérieur à 50 000 pour 1 minute de mesure. Les spectromètres de recherche ont généralement plusieurs domaines de balayage (de 27 000 à 15 cm^{-1}) et différentes vitesses d'acquisition. Ils ont une excellente précision en nombre d'onde (0,01 cm^{-1}). Les appareils de recherche peuvent s'adapter à de nombreux modes d'échantillonnage (solides, gaz, liquides, polymères, réflexion totale atténuée, réflexion diffuse ou connexion à un microscope, entre autres). En général, un appareil de qualité recherche est connecté à un ordinateur indépendant, ce qui présente plusieurs avantages. Le logiciel et les bases de données des spectres peuvent être installés et utilisés pour traiter les données spectrales et comparer les spectres mesurés avec les spectres en mémoire. De plus, un ordinateur séparé est nettement plus flexible pour l'archivage des données sur CD ou DVD, et si l'ordinateur est connecté à un réseau local, les spectres peuvent être transmis à des collègues ou des

Figure 26-20 Photo d'un spectromètre FTIR de table pour étudiant. Il nécessite en plus un ordinateur portable ou de table. Les spectres sont enregistrés en quelques secondes et affichés sur le l'écran de l'ordinateur pour examen et interprétation. (Document de Thermo Fischer Scientific Inc)

collaborateurs, et l'on peut facilement télécharger les améliorations de logiciels et de micrologiciels, et les installer sur l'ordinateur ou dans le spectromètre.

Les photomètres à filtre

Des photomètres infrarouge conçus pour contrôler la concentration des polluants atmosphériques tels que le monoxyde de carbone, le nitrobenzène, le chlorure de vinyle, le cyanure d'hydrogène et la pyridine sont souvent utilisés pour vérifier le respect des règlements édictés par la *Occupational Safety and Health Administration* (OSHA). On dispose de filtres interférentiels conçus pour le dosage de chaque polluant spécifique qui transmettent d'étroites bandes de rayonnement dans le domaine de 3 à 14 µm. Il existe aussi des spectromètres non dispersifs pour contrôler un seul constituant dans un flux gazeux.[13]

26C-3 Applications qualitatives de la spectrométrie infrarouge

Un spectre d'absorption infrarouge, même celui d'une molécule organique relativement simple, comporte souvent un nombre déroutant de pics et de minima très nets. Les pics utilisés pour l'identification des groupements fonctionnels sont situés dans le domaine des longueurs d'onde les plus courtes (d'environ 2,5 µm à 8,5 µm), où les positions des maxima d'absorption ne sont que peu affectées par le squelette carboné de la molécule. Cette région du spectre fournit donc beaucoup d'informations concernant la constitution globale de la molécule étudiée. Le **tableau 26-5** donne les positions des maxima caractéristiques de quelques groupements fonctionnels courants.[14]

L'identification des groupements fonctionnels d'une molécule est rarement suffisante pour permettre l'identification certaine du composé, et il faut comparer la totalité du spectre entre 2,5 et 15 µm avec des spectres de composés connus. On dispose d'atlas de spectres à cette fin.[15]

---

[13] Pour plus d'informations, voir D. A. Skoog, F. J. Holler et S. R. Crouch, *Principles of Instrumental Analysis*, 6e éd., Belmont, CA : Brooks/Cole, 2007, p. 447-448.

[14] Pour des informations plus détaillées, voir R. M. Silverstein, F. X. Webster et D. Kiemle, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 7e éd., chapitre 2. New York : Wiley, 2005.

[15] *Voir Sadtler Standard Spectra*, Informatics/Sadtler Group, Bio-Rad Laboratories, Philadelphia, PA ; C. J. Pouchert, *The Aldrich Library of Infrared Spectra*, 3e éd., Milwaukee, WI, Aldrich Chemical, 1981 ; *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69,* Gaithersburg, MD : *National Institute of Standards and Technology,* 2008 (http://webbook.nist.gov).

ENCADRÉ 26-1

Production de spectres à l'aide d'un spectromètre FTIR

Dans l'encadré 25-7, on a décrit les principes de base de l'interféromètre de Michelson et la fonctionnalité de la transformée de Fourier pour produire un spectre de fréquences à partir de la mesure d'un interférogramme. La **figure 26E-1** montre un schéma optique d'un interféromètre de Michelson semblable à celui du spectromètre montré sur la figure 26-20. L'interféromètre se compose en fait de deux interféromètres parallèles, un pour moduler le rayonnement IR de la source avant qu'il traverse l'échantillon et un second pour moduler la lumière rouge du laser He-Ne qui fournit un signal de référence pour l'acquisition des données du détecteur IR. Le signal de sortie du détecteur est numérisé et stocké dans la mémoire de l'ordinateur.

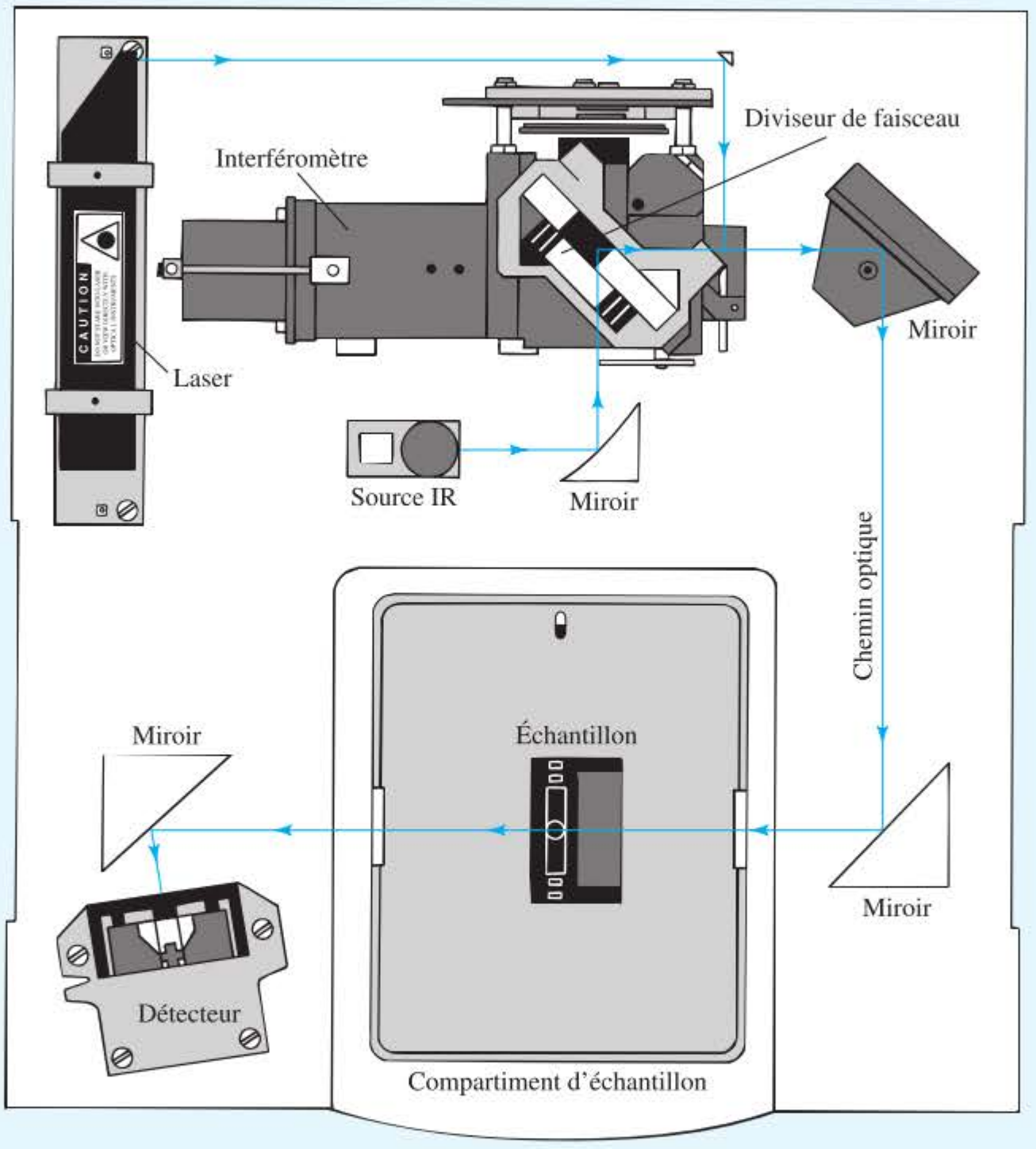
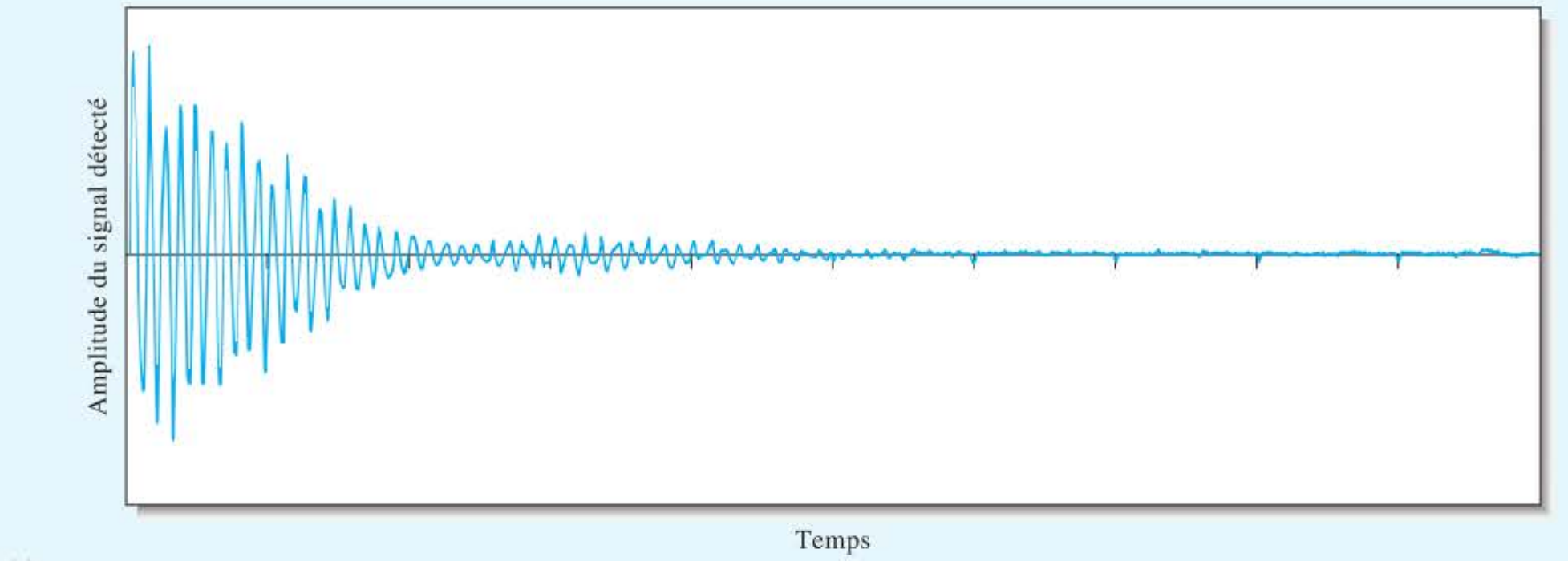


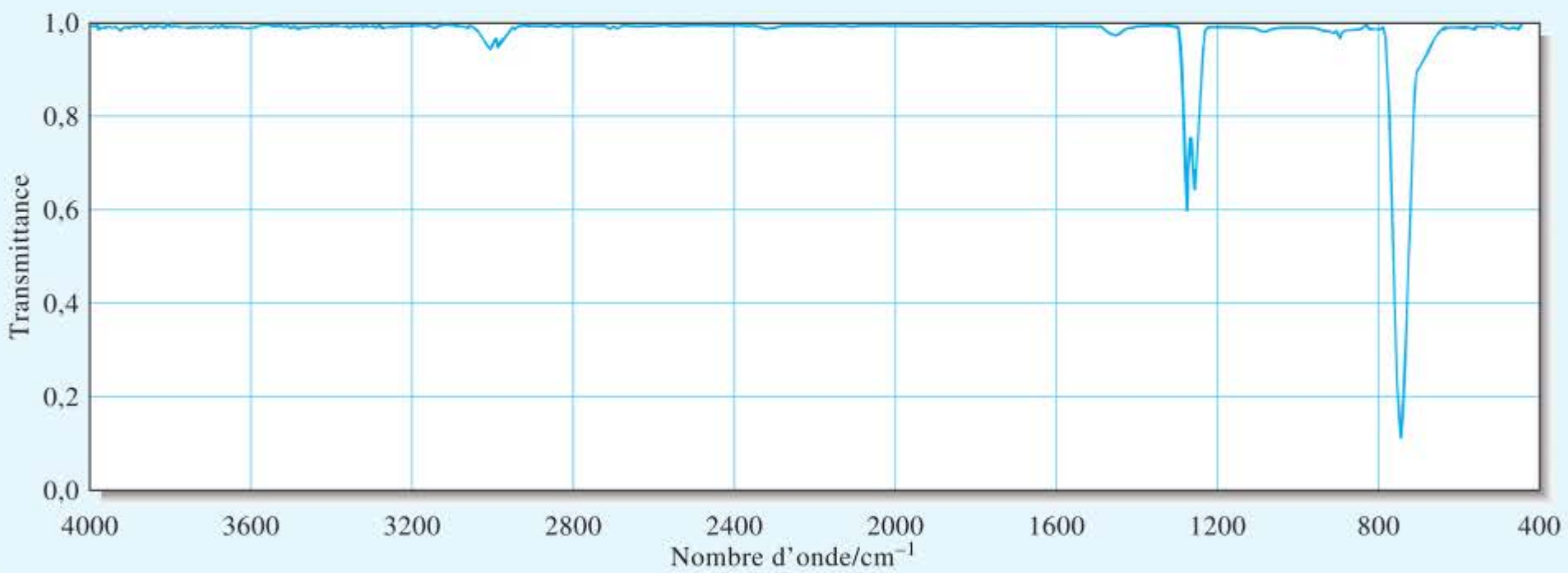
Figure 26E-1 Schéma d'appareillage d'un spectromètre FTIR de base. Le rayonnement comprenant toutes les fréquences émises par la source IR est réfléchi dans l'interféromètre où il est modulé par le miroir mobile à gauche de la figure. Le rayonnement modulé est ensuite réfléchi par les deux miroirs de droite à travers l'échantillon placé dans le compartiment du bas. Après avoir traversé l'échantillon, le rayonnement atteint le détecteur. Un système d'acquisition de données attaché au détecteur enregistre le signal et le stocke dans la mémoire de l'ordinateur sous forme d'interférogramme. (Reproduit avec l'autorisation de *Thermo Fischer Scientific.)*

La première étape dans la production d'un spectre IR consiste à relever et enregistrer un interférogramme de référence en l'absence d'échantillon dans la cellule. On place ensuite l'échantillon dans la cellule et on relève un deuxième interférogramme. La **figure 26E-2a** montre un interférogramme relevé à l'aide d'un spectromètre FTIR, la cellule contenant du chlorure de méthylène, CH_2Cl_2. On applique alors la transformée de Fourier aux deux interférogrammes pour obtenir les spectres IR de la référence et de l'échantillon. On calcule le rapport des deux spectres pour obtenir un spectre IR de l'analyte, comme l'illustre la figure 26E-2b.

Notez que le spectre IR du chlorure de méthylène montre peu de bruit de fond. Comme on peut balayer un interférogramme en seulement une ou deux secondes, on peut relever un grand nombre d'interférogrammes en relativement peu de temps et les additionner dans la mémoire de l'ordinateur. Ce procédé, souvent appelé **du signal moyenné**, réduit le bruit de fond du signal résultant et améliore le rapport signal-bruit du spectre, comme le décrit l'encadré 25-5 et l'illustre la figure 25E-4. Cette capacité de réduction du bruit de fond et cette vitesse couplées à l'avantage de Fellgett et à l'avantage de Jacquinot (voir encadré 25-7) font du spectromètre FTIR un outil idéal pour une large gamme d'analyses qualitatives et quantitatives.



(a)



(b)

Figure 26E-2 (a) Interférogramme obtenu à l'aide d'un spectromètre FTIR pour le chlorure de méthylène. Le graphique montre le signal de sortie du détecteur en fonction du temps, ou du déplacement du miroir mobile de l'interféromètre. (b) Spectre IR du chlorure de méthylène produit par transformée de Fourier des données de (a). Notez que la transformée de Fourier prend l'intensité du signal relevé en fonction du temps et donne la transmittance en fonction de la fréquence après soustraction de l'interférogramme du bruit de fond et étalonnage approprié.

26C-4 Spectrométrie infrarouge quantitative

Les méthodes quantitatives d'absorption infrarouge diffèrent quelque peu des méthodes équivalentes dans l'ultraviolet et le visible à cause de la plus grande complexité des spectres, de l'étroitesse des bandes d'absorption et des performances des appareils de mesure dans cette région spectrale.[16]

[16] Pour une discussion approfondie de l'analyse quantitative infrarouge, voir A. L. Smith, dans *Treatise on Analytical Chemistry*, 2e éd., P. J. Elving, E. J. Meehan et I. M. Kolthoff, éds., Partie I, Vol. 7, p. 415–456, New York : Wiley, 1981.

TABLEAU 26-5

Quelques pics d'absorption infrarouge caractéristiques

		Pics d'absorption	
	Groupement fonctionnel	**Nombre d'onde/cm^{-1}**	**Longueur d'onde/µm**
O—H	Aliphatique ou aromatique	3600–3000	2,8–3,3
NH_2	Aussi secondaire ou tertiaire	3600–3100	2,8–3,2
C—H	Aromatique	3150–3000	3,2–3,3
C—H	Aliphatique	3000–2850	3,3–3,5
C≡≡N	Nitrile	2400–2200	4,2–4,6
C≡≡C—	Alcyne	2260–2100	4,4–4,8
COOR	Ester	1750–1700	5,7–5,9
COOH	Acide carboxylique	1740–1670	5,7–6,0
C==O	Aldéhyde et cétone	1740–1660	5,7–6,0
$CONH_2$	Amide	1720–1640	5,8–6,1
C==C—	Alcène	1670–1610	6,0–6,2
Φ—O—R	Aromatique	1300–1180	7,7–8,5
R—O—R	Aliphatique	1160–1060	8,6–9,4

Les mesures d'absorbance

On peut rarement utiliser des cellules appariées pour le solvant et l'analyte dans l'infrarouge à cause de la difficulté d'obtenir des cellules qui aient des propriétés de transmission identiques. Ceci résulte notamment de la dégradation de la transparence des fenêtres de la cellule infrarouge (généralement en chlorure de sodium poli) qui sont attaquées progressivement par les traces d'humidité contenues dans l'air et dans les échantillons. De plus, il est difficile de dupliquer les longueurs de trajet optique qui sont souvent inférieures à 1 mm. On doit utiliser des cellules aussi minces pour que la transmission d'une intensité de rayonnement infrarouge soit mesurable après qu'il ait traversé des échantillons purs ou des solutions très concentrées de l'analyte. Il est souvent très difficile d'effectuer des mesures sur des solutions diluées d'analyte, comme on le fait en spectroscopie ultraviolet ou visible, parce qu'il y a peu de bons solvants qui soient transparents dans un domaine infrarouge suffisamment étendu.

Pour ces raisons, on se passe souvent totalement d'un absorbant de référence dans les études qualitatives en infrarouge, et l'intensité du rayonnement qui traverse l'échantillon est simplement comparée à celle du faisceau libre ; on peut également utiliser une lamelle de sel comme référence. Dans les deux cas, la transmittance résultante est généralement inférieure à 100%, même dans les régions du spectre où l'échantillon est tout à fait transparent.

Applications de la spectroscopie infrarouge quantitative

La spectrophotométrie infrarouge permet de doser un nombre particulièrement élevé de substances car presque toutes les espèces moléculaires absorbent dans cette région. De plus, le caractère unique d'un spectre IR permet un degré de spécificité que relativement peu d'autres méthodes analytiques égalent ou dépassent. Cette spécificité est particulièrement mise à profit pour l'analyse de mélanges de composés organiques très semblables.

La prolifération récente de règlements gouvernementaux relatifs aux polluants atmosphériques a nécessité la mise au point de méthodes de dosage sensibles, rapides et très spécifiques pour un grand nombre de substances. Les techniques d'absorption IR semblent répondre à ces exigences mieux que tout autre outil analytique.

Le **tableau 26-6** illustre la variété de polluants atmosphériques qui peuvent être dosés à l'aide d'un simple photomètre portable équipé d'un filtre interférentiel différent pour chaque espèce d'analyte. Parmi les quelque 400 substances pour lesquelles des instances gouvernementales ont établi des concentrations maximales tolérables, plus

TABLEAU 26-6

Exemples de polluants atmosphériques détectables par spectroscopie infrarouge*

Composé	Teneur limite autorisée/ppm†	Longueur d'onde/µm	Concentration minimale détectable/ppm‡
Disulfure de carbone	4	4,54	0,5
Chloroprène	10	11,4	4
Diborane	0,1	3,9	0,05
Éthylènediamine	10	13,0	0,4
Cyanure d'hydrogène	4,7§	3,04	0,4
Méthylmercaptan	0,5	3,38	0,4
Nitrobenzène	1	11,8	0,2
Pyridine	5	14,2	0,2
Dioxyde de soufre	2	8,6	0,5
Chlorure de vinyle	1	10,9	0,3

* Document de *The Foxboro Company*, Foxboro, MA 02035.
† Valeurs édictées en 1992-93 par l'OSHA (*Occupational Safety and Health Administration*) pour une exposition moyenne de 8 heures.
‡ Pour une cellule de 20,25 m.
§ Limite d'exposition à court terme : moyenne de 15 min qui ne peut être dépassée à aucun moment pendant la journée de travail.

de la moitié ont des propriétés absorbantes qui permettent de les doser par photométrie ou spectrophotométrie infrarouge. Avec autant de composés absorbants, des chevauchements de pics sont très courants. Malgré cet inconvénient, la méthode dispose d'un degré de sélectivité relativement élevé.

QUESTIONS ET PROBLÈMES

26-1. Décrivez les différences entre les paires de termes suivantes et donnez les avantages de l'un par rapport à l'autre :
*(a) spectrophotomètres et photomètres.
(b) appareils à simple et à double faisceau pour les mesures d'absorbance.
*(c) spectrophotomètres conventionnels et à barrette de diodes.

26-2. Quelles sont les conditions minimales requises pour obtenir des résultats reproductibles avec un spectrophotomètre à simple faisceau ?

***26-3.** Quels paramètres expérimentaux faut-il contrôler pour obtenir des valeurs d'absorbance reproductibles ?

26-4. Quel(s) avantage(s) y a-t-il à utiliser la méthode des additions multiples plutôt que la méthode à un seul point ?

***26-5.** Le coefficient d'absorption molaire du complexe formé par le bismuth(III) et la thiourée vaut $9{,}32 \cdot 10^3$ L cm^{-1} mol^{-1} à 470 nm. Calculez le domaine autorisé de concentration du complexe si l'absorbance ne peut pas être inférieure à 0,10 ni supérieure à 0,90 dans des cellules de 1,00 cm.

26-6. Le coefficient d'absorption molaire de solutions aqueuses de phénol à 211 nm vaut $6{,}17 \cdot 10^3$ L cm^{-1} mol^{-1}. Calculez le domaine autorisé de concentration en phénol si la transmittance doit être inférieure à 85% et supérieure à 7% dans des cellules de 1,00 cm.

***26-7.** Le logarithme du coefficient d'absorption molaire de l'acétone dans l'éthanol vaut 2,75 à 366 nm. Calculez le domaine de concentrations en acétone qui peut être utilisé si l'absorbance doit être comprise entre 0,100 et 2,000 avec une cellule de 1,50 cm.

26-8. Le logarithme du coefficient d'absorption molaire du phénol en solution aqueuse vaut 3,812 à 211 nm. Calculez le domaine de concentrations en phénol qui peut être utilisé si l'absorbance doit être comprise entre 0,150 et 1,500 avec une cellule de 1,25 cm.

26-9. Un photomètre qui a une réponse linéaire au rayonnement indique 690 mV lorsqu'un blanc est placé dans le rayonnement et 169 mV lorsque le blanc est remplacé par une solution absorbante. Calculez
*(a) la transmittance et l'absorbance de la solution absorbante.
(b) la transmittance attendue si la concentration de l'absorbant était la moitié de celle de la solution originale.
*(c) la transmittance attendue pour une longueur double du trajet d'absorption.

26-10. Un photomètre portable qui a une réponse linéaire au rayonnement indique 75,5 µA lorsqu'un blanc est placé dans le rayonnement. Lorsque le blanc est remplacé par une solution absorbante, on obtient une réponse de 23,7 µA. Calculez

(a) le pourcentage de transmittance de la solution d'échantillon.

*(b) l'absorbance de la solution d'échantillon.

(c) la transmittance attendue pour une solution dont la concentration en absorbant vaut le tiers de celle de la solution originale d'échantillon.

*(d) la transmittance attendue pour une solution dont la concentration est double de celle de la solution originale d'échantillon.

26-11. Dessinez une courbe du titrage photométrique de Sn^{2+} par MnO_4^-. Quelle couleur de filtre doit-on utiliser pour ce titrage ? Expliquez.

26-12. Le Fe^{3+} réagit avec SCN^- pour former le complexe rouge $Fe(SCN)^{2+}$. Dessinez une courbe du titrage photométrique de Fe^{3+} par SCN^- lorsqu'un photomètre à filtre vert est utilisé pour recueillir les données. Pourquoi utilise-t-on un filtre vert ?

***26-13.** L'acide éthylènediaminetétraacétique extrait le bismuth(III) de son complexe avec la thiourée :

$$Bi(thu)_6^{3+} + H_2Y^{2-} \rightarrow BiY^- + 6thu + 2H^+$$

où thu est la molécule de thiourée, $(NH_2)_2CS$. Prédisez l'allure d'une courbe de titrage photométrique basée sur cette réaction, sachant que le complexe Bi(III)/thiourée est la seule espèce dans le système qui absorbe à 465 nm, la longueur d'onde choisie pour l'analyse.

26-14. Les données suivantes (en cellules de 1,00 cm) ont été obtenues lors du titrage spectrophotométrique de 10,00 mL de Pd(II) par du Nitroso R $2{,}44 \cdot 10^{-4}$ M (O.W. Rollins et M.M. Oldham, *Anal. Chem.*, **1971**, *43*, 262, **DOI**: 10.1021/ac60297a026).

Volume de Nitroso R/mL	A_{500}
0	0
1,00	0,147
2,00	0,271
3,00	0,375
4,00	0,371
5,00	0,347
6,00	0,325
7,00	0,306
8,00	0,289

Calculez la concentration de la solution de Pd(II), sachant que le rapport ligand/cation dans le produit coloré est de 2:1.

26-15. Un échantillon de 4,97 g de pétrole est décomposé par minéralisation par voie humide puis dilué jusqu'à 500 mL dans une fiole jaugée. Le cobalt est dosé en traitant des prises de 25,00 mL de cette solution diluée de la manière suivante :

	Volume de réactif/mL		
Co(II) 3,00 ppm	Ligand	H_2O	Absorbance
0,00	20,00	5,00	0,398
5,00	20,00	0,00	0,510

Sachant que le chélate Co(II)/ligand obéit à la loi de Beer, calculez le pourcentage de cobalt dans l'échantillon de départ.

***26-16.** Le fer(III) forme avec l'ion thiocyanate un complexe dont la formule est $Fe(SCN)^{2+}$. Le complexe a un maximum d'absorption à 580 nm. Un spécimen d'eau de puits est analysé de la manière présentée dans le tableau ci-dessous. Calculez la concentration en fer en ppm.

	Volumes/mL				
Échantillon	Réactif oxydant	Fe(II) 2,75 ppm	KSCN 0,050 M	H_2O	Absorbance à 580 nm (cellules de 1,00 cm)
50,00	5,00	5,00	20,00	20,00	0,549
50,00	5,00	0,00	20,00	25,00	0,231

26-17. A. J. Mukhedkar et N. V. Deshpande (*Anal. Chem.*, **1963**, *35*, 47, **DOI**: 10.1021/ac60194a014) ont dosé simultanément le cobalt et le nickel en se basant sur l'absorption de leurs complexes avec le quinolinol–8. Les coefficients d'absorption molaire (en L mol^{-1} cm^{-1}) sont $\varepsilon_{Co} = 3529$ et $\varepsilon_{Ni} = 3228$ à 365 nm, et $\varepsilon_{Co} = 428{,}9$ et $\varepsilon_{Ni} = 0$ à 700 nm. Calculez la concentration du nickel et du cobalt dans chacune des solutions suivantes (cellules de 1,00 cm) :

Solution	A_{365}	A_{700}
1	0,617	0,0235
2	0,755	0,0714
3	0,920	0,0945
4	0,592	0,0147
5	0,685	0,0540

***26-18.** Les valeurs des coefficients d'absorption molaire des complexes du cobalt et du nickel avec le

quinoxalinedithiol-2,3 sont $\varepsilon_{Co} = 36\,400$ et $\varepsilon_{Ni} = 5520$ à 510 nm, et $\varepsilon_{Co} = 1240$ et $\varepsilon_{Ni} = 17\,500$ à 656 nm. Un échantillon de 0,425 g est dissous et dilué jusqu'à 50,0 mL. Une prise de 25,0 mL est traitée pour éliminer les interférences ; après addition de quinoxalinedithiol-2,3, le volume est amené à 50,0 mL. Cette solution a une absorbance de 0,446 à 510 nm et de 0,326 à 656 nm dans une cellule de 1,00 cm. Calculez la teneur en cobalt et en nickel en ppm dans l'échantillon.

26-19. L'indicateur HIn a une constante d'acidité de $4{,}80 \cdot 10^{-6}$ à la température ordinaire. Les valeurs d'absorbance suivantes correspondent à des solutions $8{,}00 \cdot 10^{-5}$ M d'indicateur mesurées dans des cellules de 1,00 cm en milieu fortement acide et fortement alcalin.

	Absorbance	
λ/nm	pH 1,00	pH 13,00
420	0,535	0,050
445	0,657	0,068
450	0,658	0,076
455	0,656	0,085
470	0,614	0,116
510	0,353	0,223
550	0,119	0,324
570	0,068	0,352
585	0,044	0,360
595	0,032	0,361
610	0,019	0,355
650	0,014	0,284

Estimez la longueur d'onde à laquelle l'absorption par l'indicateur est indépendante du pH (en d'autres termes, le point isosbestique).

26-20. Calculez l'absorbance (cellules de 1,00 cm) à 450 nm d'une solution dans laquelle la concentration molaire totale de l'indicateur décrit dans le problème 26-19 est de $8{,}00 \cdot 10^{-5}$ M et dont le pH vaut *(a) 4,92, (b) 5,46, *(c) 5,93 et (d) 6,16.

***26-21.** Quelle est l'absorbance à 595 nm (cellules de 1,00 cm) d'une solution $1{,}25 \cdot 10^{-4}$ M en indicateur du problème 26-19 et dont le pH vaut (a) 5,30, (b) 5,70 et (c) 6,10 ?

26-22. Plusieurs solutions tampons sont $1{,}00 \cdot 10^{-4}$ M en indicateur du problème 26-19. Les valeurs d'absorbance (cellule de 1,00 cm) sont les suivantes :

Solution	A_{450}	A_{595}
*A	0,344	0,310
B	0,508	0,212
*C	0,653	0,136
D	0,220	0,380

Calculez le pH de chaque solution.

26-23. Construisez un spectre d'absorption pour une solution de concentration $7{,}00 \cdot 10^{-5}$ M en l'indicateur du problème 26-19 lorsque les mesures sont faites dans une cellule de 1,00 cm et que :

(a) $\dfrac{[HIn]}{[In^-]} = 3$ (b) $\dfrac{[HIn]}{[In^-]} = 1$

(c) $\dfrac{[HIn]}{[In^-]} = \dfrac{1}{3}$

26-24. Les solutions de P et de Q obéissent individuellement à la loi de Beer sur un large domaine de concentration. Les données spectrales pour ces espèces en cellule de 1,00 cm sont

	Absorbance	
λ/nm	P $8{,}55 \cdot 10^{-5}$ M	Q $2{,}37 \cdot 10^{-4}$ M
400	0,078	0,500
420	0,087	0,592
440	0,096	0,599
460	0,102	0,590
480	0,106	0,564
500	0,110	0,515
520	0,113	0,433
540	0,116	0,343
560	0,126	0,255
580	0,170	0,170
600	0,264	0,100
620	0,326	0,055
640	0,359	0,030
660	0,373	0,030
680	0,370	0,035
700	0,346	0,063

(a) Tracez le spectre d'absorption d'une solution $6{,}45 \cdot 10^{-5}$ M en P et $3{,}21 \cdot 10^{-4}$ M en Q.

(b) Calculez l'absorbance (cellules de 1,00 cm) à 440 nm d'une solution $3{,}86 \cdot 10^{-5}$ M en P et $5{,}37 \cdot 10^{-4}$ M en Q.

(c) Calculez l'absorbance (cellules de 1,00 cm) à 620 nm d'une solution $1{,}89 \cdot 10^{-4}$ M en P et $6{,}84 \cdot 10^{-4}$ M en Q.

26-25. Utilisez les données du problème 26-24 pour calculer la concentration molaire de P et de Q dans chacune des solutions suivantes :

	A_{440}	A_{620}
*(a)	0,357	0,803
(b)	0,830	0,448
*(c)	0,248	0,333
(d)	0,910	0,338
*(e)	0,480	0,825
(f)	0,194	0,315

26-26. Une solution étalon a subi des dilutions appropriées pour atteindre les concentrations en fer données ci-dessous. Le complexe fer(II)-phénanthroline-1,10 se forme ensuite dans des prises de 25,0 mL de ces solutions qui sont ensuite diluées jusqu'à 50,0 mL (voir planche en couleur 15). Les absorbances suivantes (cellules de 1,00 cm) ont été enregistrées à 510 nm :

Concentration en Fe(II) dans les solutions initiales/ppm	A_{510}
4,00	0,160
10,0	0,390
16,0	0,630
24,0	0,950
32,0	1,260
40,0	1,580

(a) Tracez une courbe d'étalonnage à partir de ces données.

*(b) Utilisez la méthode des moindres carrés pour en tirer une équation liant l'absorbance et la concentration en fer(II).

*(c) Calculez l'écart-type de la pente et de l'ordonnée à l'origine.

26-27. La méthode développée dans le problème 26-26 est utilisée pour le dosage de routine du fer dans des prises de 25,0 mL d'eau souterraine. Exprimez la concentration (en ppm de Fe) dans des échantillons fournissant les données d'absorbance suivantes (cellules de 1,00 cm). Calculez l'écart-type relatif du résultat. Répétez le calcul en admettant que les valeurs d'absorbance sont les moyennes de trois mesures.

(a) 0,143
(b) 0,675
(c) 0,068
(d) 1,009
(e) 1,512
(f) 0,546

***26-28.** Le sel de sodium de l'acide 2-quinizarinsulfonique (NaQ) forme avec Al^{3+} un complexe qui absorbe fortement à 560 nm.[17] Les données recueillies sur ce système sont données dans le tableau suivant. (a) Déterminez la formule du complexe à l'aide des données. Dans toutes les solutions, $c_{Al} = 3{,}7 \cdot 10^{-5}$ M, et on a effectué toutes les mesures dans des cellules de 1,00 cm. (b) Calculez le coefficient d'absorption molaire du complexe.

c_Q/M	A_{560}
$1{,}00 \cdot 10^{-5}$	0,131
$2{,}00 \cdot 10^{-5}$	0,265
$3{,}00 \cdot 10^{-5}$	0,396
$4{,}00 \cdot 10^{-5}$	0,468
$5{,}00 \cdot 10^{-5}$	0,487
$6{,}00 \cdot 10^{-5}$	0,498
$8{,}00 \cdot 10^{-5}$	0,499
$1{,}00 \cdot 10^{-4}$	0,500

26-29. On a obtenu les données ci-dessous lors d'une étude du rapport de pente du complexe formé par Ni^{2+} et l'acide 1-cyclopentène-1-dithiocarboxylique (ACD). On a effectué les mesures à 530 nm dans des cellules de 1,00 cm.

$c_{ACD} = 1{,}00 \cdot 10^{-3}$ M		$c_{Ni} = 1{,}00 \cdot 10^{-3}$ M	
c_{Ni}/M	A_{530}	c_{Ni}/M	A_{530}
$5{,}00 \cdot 10^{-6}$	0,051	$9{,}00 \cdot 10^{-6}$	0,031
$1{,}20 \cdot 10^{-5}$	0,123	$1{,}50 \cdot 10^{-5}$	0,051
$3{,}50 \cdot 10^{-5}$	0,359	$2{,}70 \cdot 10^{-5}$	0,092
$5{,}00 \cdot 10^{-5}$	0,514	$4{,}00 \cdot 10^{-5}$	0,137
$6{,}00 \cdot 10^{-5}$	0,616	$6{,}00 \cdot 10^{-5}$	0,205
$7{,}00 \cdot 10^{-5}$	0,719	$7{,}00 \cdot 10^{-5}$	0,240

(a) Déterminez la formule du complexe. Utilisez la méthode des moindres carrés pour analyser les données.

(b) Calculez le coefficient d'absorption molaire du complexe et son incertitude.

***26-30.** On a obtenu les données d'absorption suivantes à 390 nm dans des cellules de 1,00 cm lors d'une étude par variation continue du produit coloré formé par le Cd^{2+} et l'agent complexant R.

	Volumes de réactif/mL		
Solution	$c_{Cd} = 1{,}25 \cdot 10^{-4}$ M	$c_R = 1{,}25 \cdot 10^{-4}$ M	A_{390}
0	10,00	0,00	0,000
1	9,00	1,00	0,174
2	8,00	2,00	0,353
3	7,00	3,00	0,530
4	6,00	4,00	0,672
5	5,00	5,00	0,723
6	4,00	6,00	0,673
7	3,00	7,00	0,537
8	2,00	8,00	0,358
9	1,00	9,00	0,180
10	0,00	10,00	0,000

(a) Déterminez le rapport ligand-métal dans le produit.

(b) Calculez la valeur moyenne du coefficient d'absorption molaire du complexe et son incertitude.

[17] E. G. Owens et J. H. Yoe, *Anal. Chem.*, **1959**, *31*, 385, **DOI**: 10.1021/ac60147a016.

Supposez que le métal est totalement complexé dans les parties linéaires du graphique.

(c) Calculez K_f pour le complexe en utilisant le rapport stœchiométrique déterminé en (a) et les données d'absorption au point d'intersection des deux droites extrapolées.

26-31. Le palladium(II) forme un complexe très coloré à pH 3,5 avec l'arsénazo III à 660 nm.[18] On a pulvérisé une météorite dans un broyeur à boulets et digéré la poudre obtenue à l'aide de divers acides minéraux forts. La solution obtenue a été évaporée à sec, dissoute dans l'acide chlorhydrique dilué et les ions interférents ont été séparés par chromatographie par échange d'ions (voir paragraphe 33D). La solution résultante contenant une quantité inconnue de Pd(II) a ensuite été portée à 50,00 mL avec un tampon à pH 3,5. On a transvasé des prises de 10 mL de cette solution d'analyte dans six fioles jaugées de 50 mL. On a ensuite préparé une solution étalon $1{,}00 \cdot 10^{-5}$ M en Pd(II). Les volumes de solutions étalons repris dans le tableau ont ensuite été pipetés dans les fioles jaugées avec 10,00 mL d'arsénazo III 0,01 M. Chaque solution a été amenée à 50,00 mL et on a mesuré l'absorbance de chaque solution à 660 nm dans des cellules de 1,00 cm.

Volume de solution étalon/mL	A_{660}
0,00	0,209
5,00	0,329
10,00	0,455
15,00	0,581
20,00	0,707
25,00	0,833

(a) Introduisez les données dans une feuille de calcul et construisez un graphique des additions connues.

(b) Déterminez la pente et l'ordonnée à l'origine de la droite.

(c) Déterminez l'écart-type de la pente et de l'ordonnée à l'origine.

(d) Calculez la concentration en Pd(II) dans la solution d'analyte.

(e) Trouvez l'écart-type de la concentration mesurée.

26-32. Le mercure(II) forme avec le chlorure de triphényltétrazolium (CTT) un complexe 1:1 qui présente un maximum d'adsorption à 255 nm.[19] On a extrait le mercure(II) d'un échantillon de sol dans un solvant organique contenant un excès de CTT, et dilué la solution obtenue jusqu'à 100,0 mL dans une fiole jaugée. On a transféré des prises de 5 mL de la solution d'analyte dans six fioles jaugées de 25 mL. On a alors préparé une solution étalon de $5{,}00 \cdot 10^{-6}$ M en Hg(II). Les volumes de solution étalon repris dans le tableau ont été pipetés dans les fioles jaugées et chaque solution a été portée à 25,00 mL. On a mesuré l'absorbance de chaque solution à 255 nm dans des cellules en quartz de 1,00 cm.

Volume de solution étalon/mL	A_{255}
0,00	0,582
2,00	0,689
4,00	0,767
6,00	0,869
8,00	1,009
10,00	1,127

(a) Introduisez les données dans une feuille de calcul et construisez un graphique des additions connues de ces données.

(b) Déterminez la pente et l'ordonnée à l'origine de la droite.

(c) Déterminez l'écart-type de la pente et de l'ordonnée à l'origine.

(d) Calculez la concentration en Hg(II) dans la solution d'analyte.

(e) Trouvez l'écart-type de la concentration mesurée.

***26-33.** Estimez les fréquences des maxima d'absorption du spectre IR du chlorure de méthylène montré sur la figure 26E-2. À partir de ces fréquences, assignez les vibrations moléculaires du chlorure de méthylène à chacune de ces bandes. Notez que certaines des fréquences de groupe dont vous aurez besoin ne sont pas reprises dans le tableau 26-5, aussi vous devrez trouver d'autres sources.

26-34. Problème-défi. (a) Montrez que la constante de formation globale du complexe ML_n est donnée par :

$$K_f = \frac{\left(\frac{A}{A_{extr}}\right)c}{\left[c_M - \left(\frac{A}{A_{extr}}\right)c\right]\left[c_L - n\left(\frac{A}{A_{extr}}\right)c\right]^n}$$

où A est l'absorbance expérimentale à une valeur donnée sur l'axe des x d'un graphique des variations continues, A_{extr} l'absorbance déterminée à partir des droites extrapolées correspondant au même point de l'axe des x, c_L la concentration analytique molaire du ligand, c_M la concentration analytique

[18] J. G. Sen Gupta, *Anal. Chem.*, **1967**, *39*, 18, **DOI**: 10.1021/ac60245a029.
[19] M. Kamburova, *Talanta*, **1993**, *40*(5), 719, **DOI**: 10.1016/0039-9140(93)80285-y.

molaire du métal et n le rapport ligand-métal dans le complexe.[20]

(b) Dans quelles conditions l'équation est-elle valable ?

(c) Qu'est-ce que c ?

(d) Discutez des implications de la présence du maximum à une valeur inférieure à 0,5 sur un graphique des variations continues.

(e) En utilisant la méthode des variations continues, Calabrese et Khan[21] ont caractérisé le complexe qui se forme entre I_2 et I^-. Ils ont combiné des solutions $2{,}60 \cdot 10^{-4}$ M de I_2 et I^- de la manière habituelle pour obtenir les données suivantes. Utilisez ces données pour déterminer la composition du complexe I_2/I^-.

V(solution de I_2)/mL	A_{350}
0,00	0,002
1,00	0,121
2,00	0,214
3,00	0,279
4,00	0,312
5,00	0,325
6,00	0,301
7,00	0,258
8,00	0,188
9,00	0,100
10,00	0,001

(f) Le graphique de la méthode des variations continues semble asymétrique. Consultez l'article de Calabrese et Khan et expliquez cette asymétrie.

(g) Utilisez l'équation du point (a) pour déterminer la constante de formation du complexe pour chacun des trois points centraux du graphique des variations continues.

(h) Expliquez les tendances des trois valeurs de constantes de formation en termes de l'asymétrie du graphique.

(i) Calculez l'incertitude sur la constante de formation déterminée par cette méthode.

(j) Quel effet, s'il y en a, la constante de formation a-t-elle sur l'aptitude à déterminer la composition du complexe, en utilisant la méthode des variations continues ?

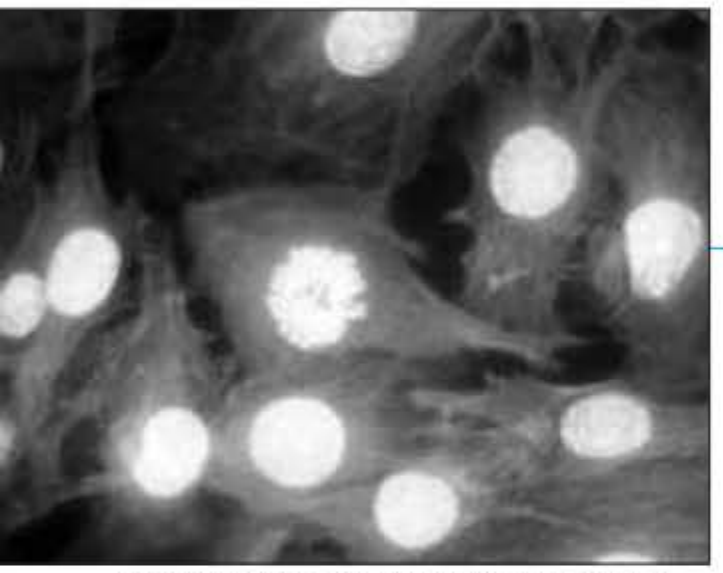
(k) Discutez des divers avantages et des pièges possibles lors de l'utilisation de la méthode des variations continues en tant que méthode générale pour déterminer la composition et de la constante de formation d'un complexe.

[20] J. Inczédy, *Analytical Applications of Complex Equilibria*, New York : Wiley, 1976.

[21] V. T. Calabrese et A. Khan, *J. Phys. Chem A.*, **2000**, *104*, 1287, **DOI**: 10.1021/jp992847t.

CHAPITRE 27

La spectroscopie de fluorescence moléculaire



Dr. Gopal Murti/Science Photo Library/Photo Researchers, Inc.

La photo est une micrographie optique immunofluorescente de cellules cancéreuses HeLa. La cellule au centre de la photo est dans la prophase de la division cellulaire mitotique. Les chromosomes se sont condensés avant de se séparer pour former deux noyaux. On a coloré les cellules pour révéler les microfilaments d'actine et les microtubules du cytosquelette qui apparaissent sous forme de structures filamenteuses entourant les noyaux cellulaires. On a visualisé les noyaux des cellules en exposant les cellules à des anticorps fluorescents spécifiques de la structure, préparés en attachant par liaison covalente des anticorps ordinaires à des molécules fluorescentes. Les anticorps se rassemblent dans les noyaux et rayonnent lorsqu'ils sont exposés au rayonnement UV, comme on le voit sur la photo. On utilise une chimie similaire dans le dosage immunologique par fluorescence décrit dans l'encadré 11-2.

La fluorescence est un processus photoluminescent dans lequel des atomes ou des molécules, excités par absorption d'un rayonnement électromagnétique (voir figure 24-6), reviennent à leur état fondamental en libérant leur excès d'énergie sous forme de photons. Une des caractéristiques les plus importantes de la fluorescence moléculaire est sa sensibilité intrinsèque qui peut être de 10 à 1000 fois plus grande que celle de la spectroscopie d'absorption. En fait, on a pu détecter des molécules isolées par spectroscopie de fluorescence dans des conditions particulières. Un autre avantage est le grand domaine linéaire de concentration des méthodes de fluorescence, qui est nettement plus grand qu'en spectroscopie d'absorption. Toutefois, les méthodes de fluorescence ont beaucoup moins d'applications que les méthodes d'absorption à cause du plus petit nombre de systèmes chimiques qui présentent une fluorescence appréciable. La fluorescence est aussi sujette à beaucoup plus d'effets d'interférence environnementale que les méthodes d'absorption. Ce chapitre passe en revue les principaux aspects des méthodes de fluorescence moléculaire.[1]

27A THÉORIE DE LA FLUORESCENCE MOLÉCULAIRE

Une émission de fluorescence dure moins de 10^{-5} s. Par contre, la phosphorescence peut se prolonger pendant des minutes, voire des heures. La fluorescence est beaucoup plus utilisée que la phosphorescence en chimie analytique.

La fluorescence moléculaire s'obtient en excitant l'échantillon à sa longueur d'onde d'absorption, appelée aussi longueur d'onde d'excitation, et en mesurant l'émission à une longueur d'onde plus grande, appelée longueur d'onde d'émission ou de fluorescence. Ainsi, la forme réduite du NADH (nicotinamide adénine dinucléotide) absorbe un rayonnement à 340 nm et a un maximum d'émission de fluorescence à 465 nm. En général, on mesure l'émission de fluorescence perpendiculairement au faisceau

[1] Pour plus d'informations sur la spectroscopie de fluorescence moléculaire, voir J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, New York : Springer, 2006.

incident pour éviter de mesurer le rayonnement incident (voir figure 25-1b). On appelle **fluorescence** l'émission à courte durée de vie, et **phosphorescence** la luminescence qui dure beaucoup plus longtemps.

27A-1 Les processus de relaxation

La **figure 27-1** est un diagramme partiel des niveaux d'énergie d'une espèce moléculaire hypothétique. On y a représenté trois niveaux d'énergie électronique : E_0, E_1 et E_2, où E_0 est l'état fondamental, et E_1 et E_2 sont des états excités. Quatre états vibrationnels excités sont associés à chaque état électronique. Lorsque ces molécules sont irradiées par une bande de rayonnement constituée des longueurs d'onde λ_1 à λ_5 (voir figure 27-1a), les cinq états vibrationnels du niveau énergétique électronique excité E_1 se peuplent momentanément. De même, lorsque les molécules sont irradiées par une bande de rayonnement plus énergétique constituée de longueurs d'onde plus courtes, de λ_1' à λ_5', les cinq niveaux vibrationnels de l'état électronique excité plus élevé E_2 sont brièvement occupés.

Dès que la molécule est excitée à E_1 ou E_2, plusieurs mécanismes peuvent lui permettre de libérer son excès d'énergie. Deux des mécanismes les plus importants, la **relaxation non rayonnante** et l'**émission de fluorescence**, sont illustrés par les figures 27-1b et c.

Les deux méthodes de relaxation non rayonnante les plus importantes qui rivalisent avec la fluorescence sont illustrées sur la figure 27-1b. La **relaxation vibrationnelle**, représentée par les petites flèches ondulées entre les niveaux d'énergie de vibration, se produit lors de collisions entre des molécules excitées et des molécules de solvant. Une relaxation non rayonnante entre les niveaux vibrationnels inférieurs d'un état électronique excité et les niveaux vibrationnels supérieurs d'un autre état électronique peut aussi se produire. Ce type de relaxation, parfois appelé **conversion interne**, est représenté par les deux longues flèches ondulées de la figure 27-1b. La conversion interne est beaucoup moins efficace que la relaxation vibrationnelle, de sorte que la durée de vie moyenne d'un état électronique excité est comprise entre 10^{-9} et 10^{-6} s. Le mécanisme exact de ces deux types de relaxation est en cours d'étude, mais l'effet global est une très faible augmentation de la température du milieu.

La **relaxation vibrationnelle** implique le transfert de l'excès d'énergie vibrationnelle d'une espèce excitée aux molécules de solvant. Ce processus ne dure pas plus de 10^{-15} s et amène les molécules à l'état vibrationnel le plus bas d'un état électronique excité.

La **conversion interne** est un type de relaxation qui implique le transfert de l'excès d'énergie d'une espèce dans le niveau vibrationnel inférieur d'un état électronique excité vers des molécules de solvant, et la conversion de l'espèce excitée à un état électronique inférieur.

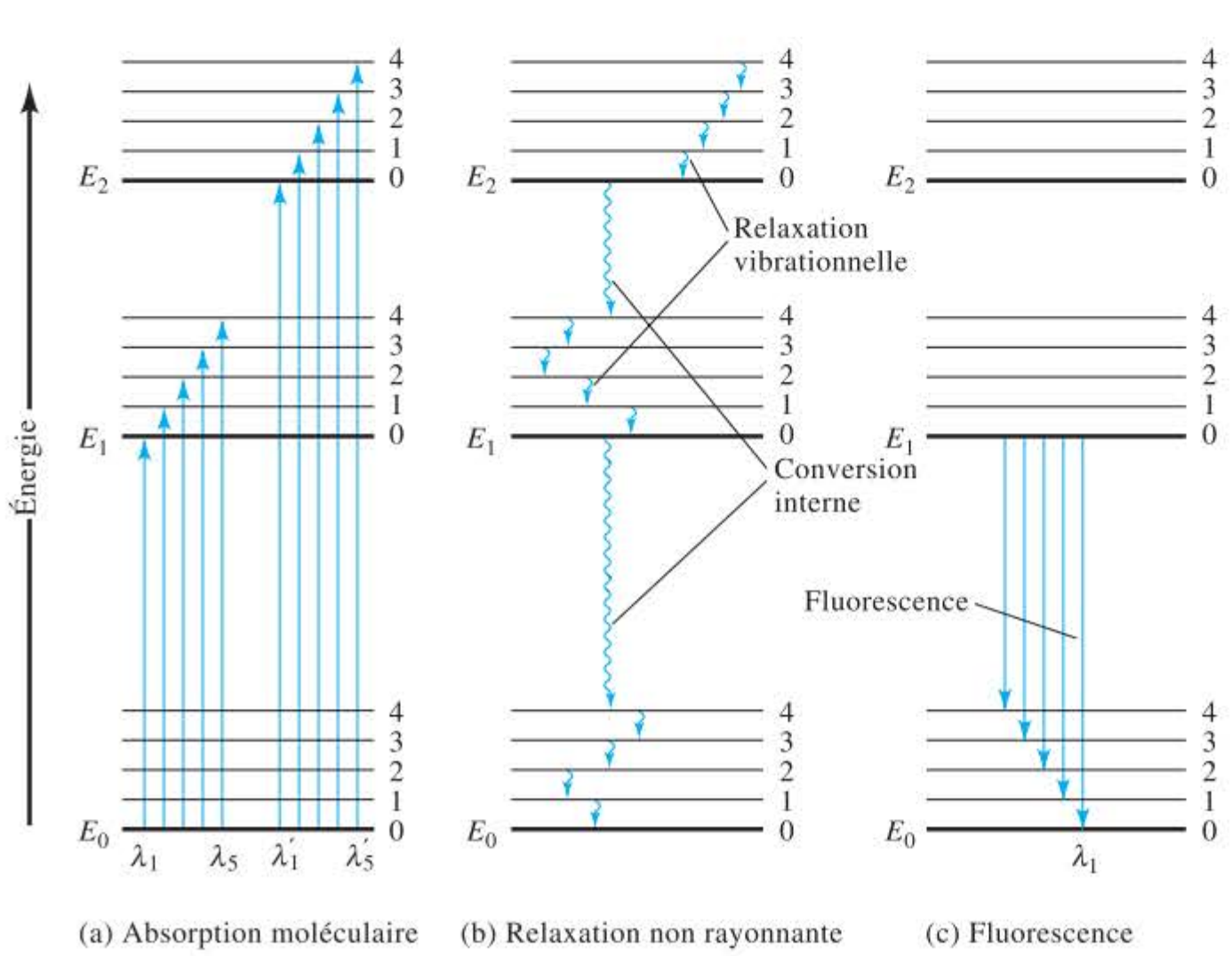


Figure 27-1 Diagramme des niveaux énergétiques montrant quelques-uns des processus qui se produisent lors de (a) l'absorption de rayonnement incident, (b) la relaxation non rayonnante et (c) l'émission de fluorescence par une espèce moléculaire. L'absorption se produit en général en 10^{-15} s, alors que la relaxation vibrationnelle se produit en 10^{-11} à 10^{-10} s. La conversion interne entre divers états électroniques est aussi très rapide (10^{-12} s) tandis que les durées de vie de fluorescence sont plutôt comprises entre 10^{-10} à 10^{-5} s.

La figure 27-1c illustre le processus de relaxation souhaité : la fluorescence. La fluorescence s'observe presque toujours entre E_1, l'état électronique excité le plus bas, et l'état fondamental E_0. La fluorescence se produit aussi entre le plus bas état vibrationnel de E_1 et les divers états vibrationnels de E_0, parce que les processus de conversion interne et de relaxation vibrationnelle sont beaucoup plus rapides que la fluorescence. C'est pourquoi un spectre de fluorescence est habituellement constitué d'une seule bande avec de nombreuses raies rapprochées qui représentent des transitions entre le plus bas état vibrationnel de E_1 et les divers états vibrationnels de E_0.

Les bandes de fluorescence sont constituées d'un grand nombre de raies très proches.

La raie de la figure 27-1c qui limite la bande de fluorescence du côté des petites longueurs d'onde (λ_1), ou des grandes énergies, a la même énergie que la raie λ_1 du diagramme d'absorption de la figure 27-1a. Puisque les raies de fluorescence dans cette bande proviennent du plus bas état vibrationnel de E_1, toutes les autres raies de la bande ont une énergie plus petite, ou une longueur d'onde plus grande, que la raie correspondant à λ_1. Les bandes de fluorescence moléculaire sont essentiellement constituées de raies qui ont une longueur d'onde plus grande, une fréquence plus petite et donc une énergie plus faible, que la bande de rayonnement absorbé responsable de leur excitation. Ce déplacement vers de plus grandes longueurs d'onde est appelé le **déplacement de Stokes**.

La **fluorescence à déplacement de Stokes** a une longueur d'onde plus grande que le rayonnement qui a causé l'excitation.

Relation entre les spectres d'excitation et les spectres de fluorescence

Puisque les différences d'énergie entre les niveaux vibrationnels sont à peu près les mêmes pour l'état électronique fondamental et les états excités, le spectre d'absorption, ou **spectre d'excitation**, et le spectre de fluorescence d'un composé apparaissent souvent comme les reflets approximatifs l'un de l'autre avec superposition de la raie de résonance (du niveau vibrationnel 0 de E_1 au niveau vibrationnel 0 de E_0). Cette situation est illustrée par les spectres de l'anthracène de la **figure 27-2**. Il y a de nombreuses exceptions à cette règle du reflet dans le miroir, surtout quand les états fondamental et excités ont des géométries moléculaires différentes ou lorsque plusieurs bandes de fluorescence émanent de diverses parties de la molécule.

Modèle moléculaire de l'anthracène.

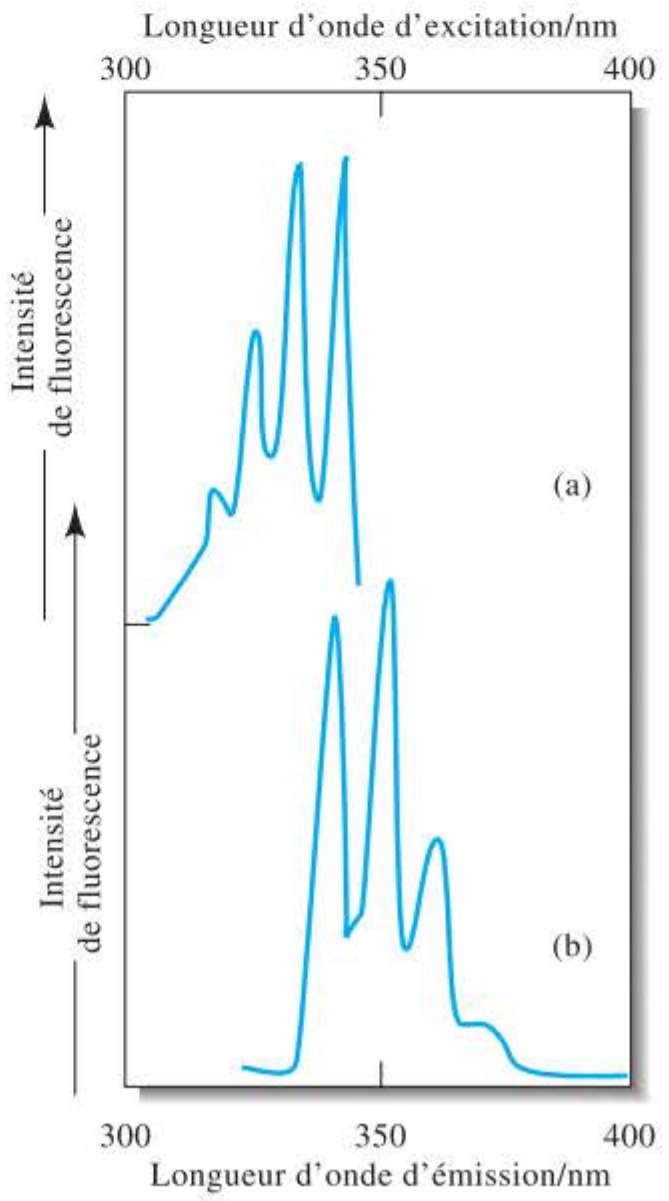


Figure 27-2 Spectres de fluorescence pour 1 ppm d'anthracène dans l'alcool : (a) spectre d'excitation ; (b) spectre d'émission.

27A-2 Les espèces fluorescentes

Comme le montre la figure 27-1, la fluorescence est un des nombreux mécanismes par lequel une molécule revient à l'état fondamental après avoir été excitée par absorption d'un rayonnement. Toutes les molécules absorbantes sont donc potentiellement fluorescentes, mais la plupart ne le sont pas car leur structure est telle que la relaxation non rayonnante se produit *plus rapidement* que l'émission de fluorescence. Le **rendement quantique** de fluorescence moléculaire est le rapport entre le nombre de molécules fluorescentes et le nombre total de molécules excitées, ou le rapport entre les photons émis et les photons absorbés. Des molécules très fluorescentes, comme la fluorescéine, ont des rendements quantiques proches de l'unité dans certaines conditions. Le rendement quantique des espèces non fluorescentes est pratiquement nul.

L'**efficacité quantique** est décrite en termes de **rendement quantique de fluorescence** Φ_F

$$\Phi_F = \frac{k_F}{k_F + k_{nr}}$$

où k_F est la constante de vitesse de premier ordre pour la relaxation de fluorescence et k_{nr} est la constante de vitesse de relaxation non rayonnante. Voir le chapitre 30 pour une discussion des constantes de vitesse.

Fluorescence et structure

Les composés qui contiennent des noyaux aromatiques produisent l'émission fluorescente moléculaire la plus intense et donc la plus utilisée. Certains composés carbonylés aliphatiques et alicycliques, ainsi que des structures à nombreuses doubles liaisons conjuguées, sont aussi fluorescents, mais ils sont beaucoup moins nombreux que les composés qui contiennent des systèmes aromatiques.

La plupart des hydrocarbures aromatiques non substitués sont fluorescents en solution et le rendement quantique augmente avec le nombre de cycles et leur degré de condensation. Les hétérocycles les plus simples tels que la pyridine, le furane, le thiophène et le pyrrole ne présentent pas de fluorescence moléculaire (voir **figure 27-3**), mais les structures à cycles accolés contenant ces hétérocycles le font souvent (voir **figure 27-4**). La substitution sur un cycle aromatique provoque des déplacements de longueur d'onde des maxima d'absorption et des modifications équivalentes des pics de fluorescence. De plus, la substitution affecte souvent l'efficacité de la fluorescence. Ces effets sont illustrés par les données du **tableau 27-1**.

De nombreux composés aromatiques non substitués sont fluorescents.

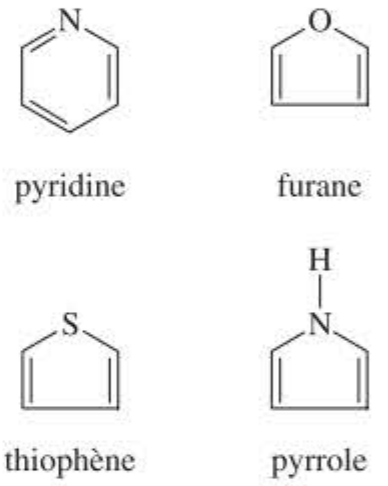


Figure 27-3 Quelques molécules aromatiques qui ne sont pas fluorescentes.

Effet de la rigidité structurale

Les expériences montrent que la fluorescence est particulièrement favorisée dans les molécules rigides. Par exemple, dans des conditions de mesure similaires, le rendement quantique du fluorène est proche de 1,0 alors que celui du biphényle n'est que d'environ 0,2 (voir **figure 27-5**). Cette différence de comportement résulte de l'augmentation de rigidité résultant du pontage par le groupement méthylène dans le fluorène. Cette rigidité diminue la vitesse de relaxation non rayonnante au point que la relaxation par fluorescence a le temps de se produire. Il y a de nombreux exemples semblables de ce type de comportement. De plus, l'émission augmente souvent lorsque le colorant fluorescent est adsorbé sur une surface solide. La rigidité supplémentaire amenée par le solide peut également expliquer l'effet observé.

Le facteur rigidité permet aussi d'expliquer l'augmentation de fluorescence de certains agents chélatants organiques après qu'ils aient formé un complexe avec un ion métallique. C'est ainsi que l'intensité de fluorescence de l'hydroxy-8-quinoléine est beaucoup plus faible que celle de son complexe avec le zinc (voir **figure 27-6**).

Les molécules rigides et les complexes sont généralement fluorescents.

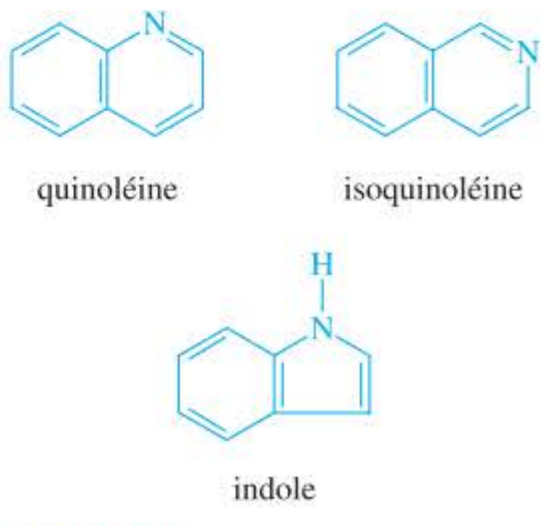


Figure 27-4 Quelques molécules aromatiques qui sont fluorescentes.

Effets de la température et du solvant

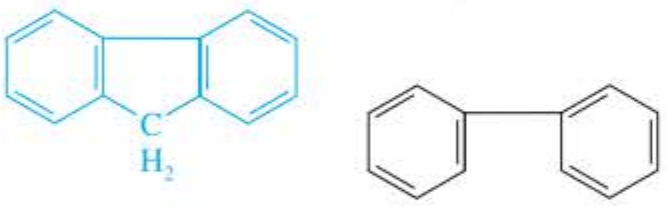
Dans la plupart des molécules, le rendement quantique de fluorescence diminue lorsque la température augmente parce que l'accroissement de la fréquence des collisions à température élevée augmente la probabilité de relaxation par collision. La diminution de viscosité du solvant conduit au même résultat.

TABLEAU 27-1

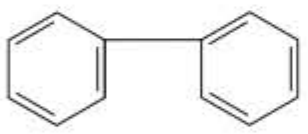
Effet de la substitution sur la fluorescence de dérivés du benzène*

Composé	Intensité relative de fluorescence
Benzène	10
Toluène	17
Propylbenzène	17
Fluorobenzène	10
Chlorobenzène	7
Bromobenzène	5
Iodobenzène	0
Phénol	18
Ion phénolate	10
Anisole	20
Aniline	20
Ion anilinium	0
Acide benzoïque	3
Benzonitrile	20
Nitrobenzène	0

* En solution dans l'éthanol. D'après W. West, *Chemical Applications of Spectroscopy, Techniques of Organic Chemistry,* Vol. IX, p. 730. New York : Interscience, 1956. Reproduit avec l'autorisation de John Wiley & Sons

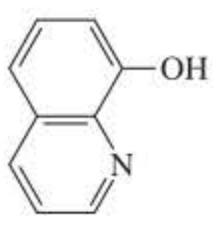


fluorène
$\Phi_F \rightarrow 1$

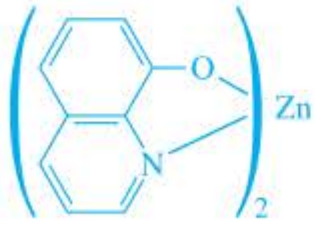


biphényle
$\Phi_F \rightarrow 0{,}2$

Figure 27-5 Effet de la rigidité moléculaire sur le rendement quantique. La molécule de fluorène est rigidifiée par le cycle central, ce qui favorise la fluorescence. Les deux cycles benzéniques du biphényle peuvent tourner l'un par rapport à l'autre, ce qui défavorise la fluorescence.



non fluorescent



fluorescent

Figure 27-6 Effet de la rigidité sur le rendement quantique dans les complexes. Les molécules libres d'hydroxy-8-quinoléine en solution sont facilement désactivées par des collisions avec les molécules de solvant et ne sont pas fluorescentes. La rigidité du complexe Zn-hydroxy-8-quinoléine favorise la fluorescence.

27B EFFET DE LA CONCENTRATION SUR L'INTENSITÉ DE FLUORESCENCE

La puissance du rayonnement fluorescent F est proportionnelle à la puissance rayonnante du faisceau d'excitation absorbé par le système :

$$F = K'(P_0 - P) \tag{27-1}$$

où P_0 est la puissance du faisceau incident sur la solution et P la puissance du faisceau qui a traversé une épaisseur b de solution. La constante K' dépend du rendement quantique de la fluorescence. Pour relier F à la concentration c des molécules fluorescentes, on exprime la loi de Beer sous la forme

$$\frac{P}{P_0} = 10^{-\varepsilon bc} \tag{27-2}$$

où ε est le coefficient d'absorption molaire de l'espèce fluorescente et εbc est l'absorbance A. En combinant les équations 27-2 et 27-1, on obtient

$$F = K' P_0(1 - 10^{-\varepsilon bc}) \tag{27-3}$$

Le développement en série de l'exponentielle de l'équation 27-3 conduit à

$$F = K'P_0\left[2{,}3\varepsilon bc - \frac{(-2{,}3\varepsilon bc)^2}{2!} - \frac{(-2{,}3\varepsilon bc)^3}{3!} - \ldots\right] \tag{27-4}$$

Si $\varepsilon bc = A < 0{,}05$, le premier terme entre crochets, $2{,}3\varepsilon bc$, est beaucoup plus grand que les termes suivants, et on peut écrire

$$F = 2{,}3K' \varepsilon bcP_0 \tag{27-5}$$

ou, si la puissance incidente P_0 est constante,

$$F = Kc \tag{27-6}$$

Dès lors, un graphique de la puissance de fluorescence d'une solution en fonction de la concentration de l'espèce émettrice est linéaire aux faibles concentrations. Lorsque c devient assez grand pour que l'absorbance soit supérieure à environ 0,05 (ou la transmittance inférieure à 90%), la relation cesse d'être linéaire et F est inférieur aux valeurs de la droite extrapolée. Cet effet résulte de l'**absorption primaire** où le faisceau incident est absorbé si fort que la fluorescence n'est plus proportionnelle à la concentration, comme le montre l'équation complète 27-4. À très haute concentration, F atteint un maximum et peut même commencer à décroître lors que la concentration augmente à cause de l'**absorption secondaire** qui résulte de l'absorption du rayonnement émis par d'autres molécules d'analyte. La **figure 27-7** montre un exemple de graphique de F en fonction de la concentration. Notez que les effets d'absorption primaire et secondaire, ou **effets de filtre interne**, peuvent aussi se produire à cause de l'absorption par des molécules de la matrice de l'échantillon.

27C LES APPAREILS DE FLUORESCENCE

Il y a plusieurs types d'appareils de fluorescence. Ils respectent tous la configuration de la figure 25-1b. La **figure 27-8** montre les diagrammes optiques des appareils usuels. Si les deux sélecteurs de longueur d'onde sont des filtres, il s'agit d'un **fluorimètre**. Si les deux sélecteurs de longueur d'onde sont des monochromateurs, c'est un **spectrofluorimètre**. Quelques appareils hybrides sont dotés d'un filtre d'excitation et d'un monochromateur d'émission. Les appareils de fluorescence à double faisceau compensent les fluctuations de puissance rayonnante de la source avec le temps et la longueur d'onde, on les appelle des **spectrofluorimètres corrigés**.

Les sources de rayonnement de fluorescence sont généralement plus puissantes que les sources d'absorption. En fluorescence, la puissance rayonnante émise est directement proportionnelle à l'intensité de la source (équation 27-5) alors que l'absorbance est indépendante de l'intensité de la source puisqu'elle dépend du rapport des puissances rayonnantes, comme le montre l'équation 27-7.

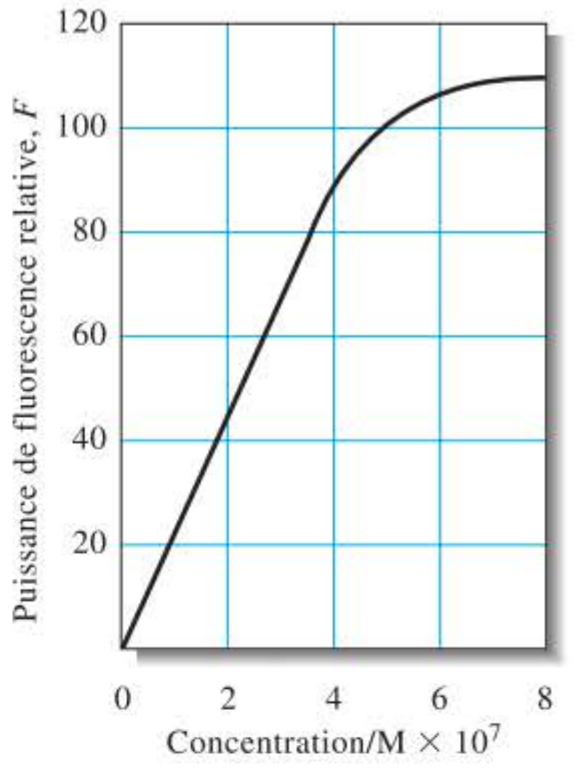


Figure 27-7 Courbe d'étalonnage pour le dosage spectrofluorimétrique du tryptophane dans les protéines solubles extraites du cristallin d'un œil de mammifère.

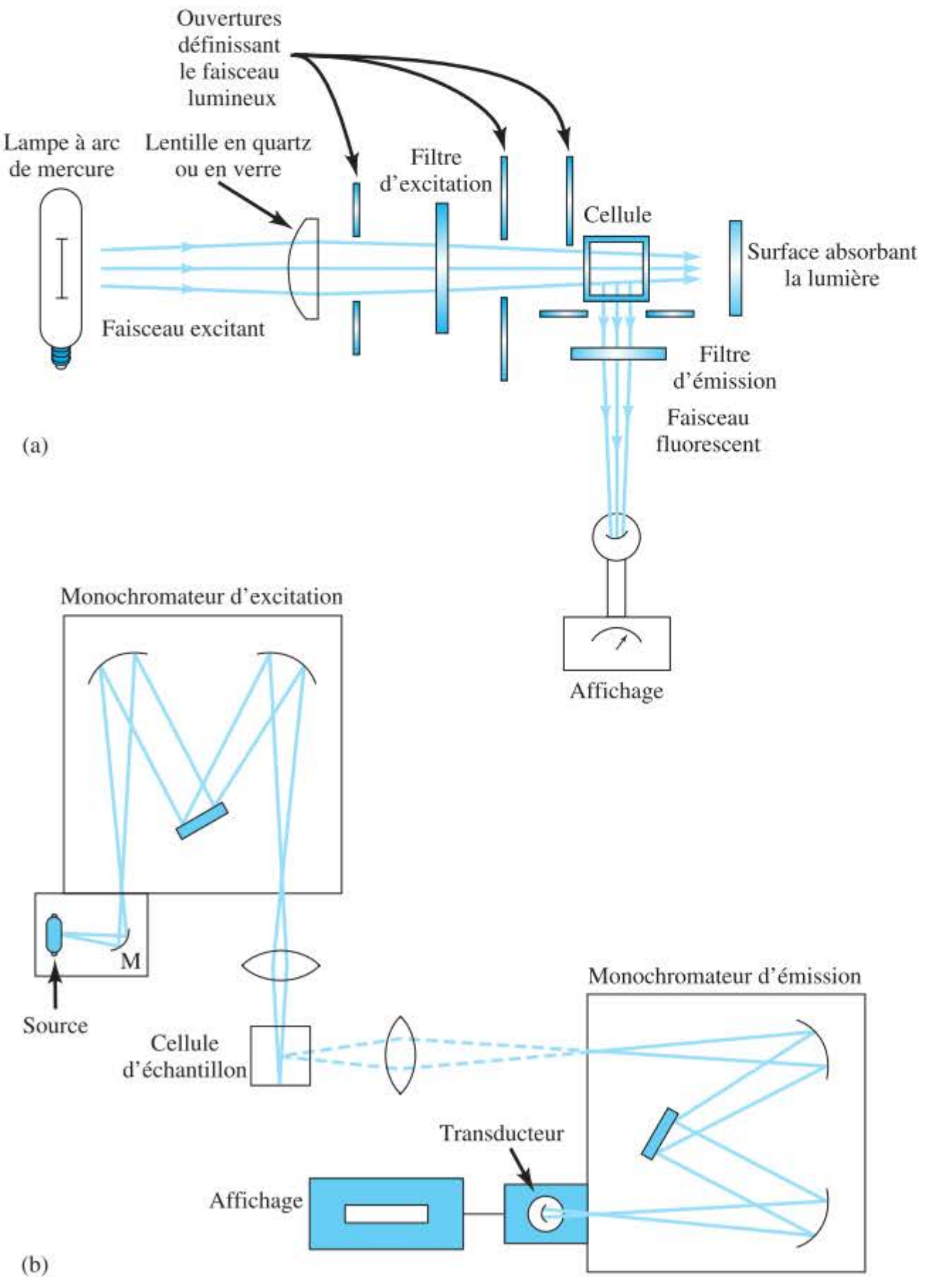


Figure 27-8 Schémas d'appareils de fluorescence. (a) Fluorimètre à filtre. Notez que l'on mesure l'émission perpendiculairement au faisceau de la lampe à arc de mercure. Le rayonnement de fluorescence est émis dans toutes les directions et la géométrie à 90 degrés protège le détecteur du rayonnement de la source. (b) Spectrofluorimètre équipé de deux monochromateurs à réseau. Il mesure également l'émission à angle droit. Les deux monochromateurs permettent d'obtenir des spectres d'excitation (balayage de la longueur d'onde d'excitation à une longueur d'onde d'émission fixe), des spectres d'émission (balayage de la longueur d'onde d'émission à une longueur d'onde d'excitation fixe) ou des spectres synchrones (balayage des deux longueurs d'onde avec une compensation à une longueur d'onde fixe entre les deux monochromateurs).

$$c = kA = k \log\left(\frac{P_0}{P}\right) \qquad (27\text{-}7)$$

Les méthodes fluorimétriques sont 10 à 1000 fois plus sensibles que les méthodes d'absorption.

À cause de ces différences de dépendance de l'intensité de la source, les méthodes de fluorescence sont généralement de 10 à 1000 fois plus sensibles que les méthodes d'absorption. Les sources de fluorescence sont généralement des lampes à arc de mercure, des lampes à arc de xénon, des lampes à arc de mercure-xénon et des lasers. Les monochromateurs et les transducteurs sont semblables à ceux des spectrophotomètres d'absorption. Dans les spectrofluorimètres à haute sensibilité, on utilise toujours les photomultiplicateurs, mais ces dernières années, on apprécie les systèmes de détection à couplage de charges (CCD) et les barrettes de photodiodes. La complexité, les performances et le coût des fluorimètres et des spectrofluorimètres diffèrent autant que ceux des spectrophotomètres d'absorption. En général, les appareils de fluorescence sont plus coûteux que les appareils d'absorption de qualité équivalente.

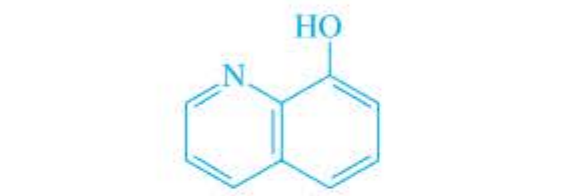
27D APPLICATIONS DES MÉTHODES DE FLUORESCENCE

La spectroscopie de fluorescence n'est pas considérée comme un important outil d'analyse structurelle ou qualitative parce que les molécules qui ont de très petites différences de structure ont souvent les mêmes spectres de fluorescence. De plus, les bandes de fluorescence en solution sont relativement larges à température ambiante. Toutefois, la fluorescence est un outil précieux dans l'identification des fuites de pétrole dont on retrouve l'origine en comparant le spectre d'émission de fluorescence de l'échantillon polluant avec celui d'une origine suspecte. La structure vibrationnelle des hydrocarbures polycycliques présents dans le pétrole permet ce type d'identification.

On utilise les méthodes de fluorescence au même titre que la spectrophotométrie d'absorption pour étudier la cinétique et les équilibres chimiques. Il est souvent possible d'étudier les réactions chimiques à plus faible concentration à cause de la plus grande sensibilité des méthodes de fluorescence. Dans de nombreux cas où la fluorescence n'est pas mesurable, on peut fixer par covalence des sondes ou des marqueurs sur des sites spécifiques dans des molécules telles que des protéines, ce qui les rend détectables par fluorescence. On peut utiliser ces marqueurs pour obtenir des informations sur les processus de transfert d'énergie, la polarité de la protéine et la distance entre les sites actifs (voir par exemple l'encadré 27-1).

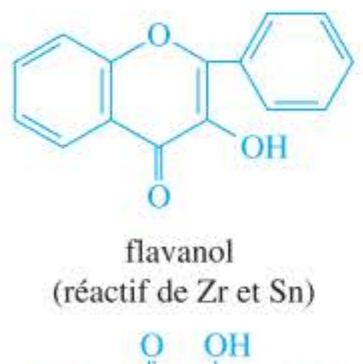
On a développé des méthodes de fluorescence quantitatives pour des espèces inorganiques, organiques et biochimiques. Les méthodes de fluorescence inorganiques sont de deux types : les méthodes directes qui sont basées sur la réaction de l'analyte avec un agent chélatant pour former un complexe fluorescent et les méthodes indirectes qui dépendent de la diminution, ou **désactivation**,* de la fluorescence d'un réactif causée par sa réaction avec l'analyte. La désactivation est surtout utilisée pour le dosage des anions et de l'oxygène dissous. La **figure 27-9** montre quelques réactifs de fluorescence pour des cations.

La relaxation non rayonnante des chélates des métaux de transition est si efficace que ces espèces sont rarement fluorescentes. Notez que la plupart de ces métaux absorbent dans l'UV ou le visible, contrairement aux métaux des groupes principaux. C'est pourquoi on considère souvent que la fluorescence est complémentaire de l'absorption pour le dosage des cations.

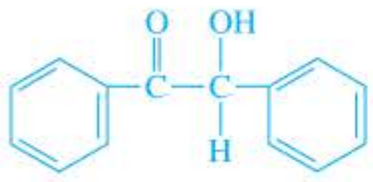


hydroxy-8-quinoléine
(réactif de Al, Be et d'autres ions métalliques)

rouge d'alizarine R
(réactif de Al et F^-)



flavanol
(réactif de Zr et Sn)



benzoïne
(réactif de B, Zn, Ge et Si)

Figure 27-9 Quelques réactifs fluorimétriques chélatants de cations métalliques. Le rouge d'alizarine R peut détecter Al^{3+} à partir de 0,007 µg/mL. La détection de F^- par le rouge d'alizarine R est basée sur la désactivation de la fluorescence du complexe Al^{3+}. Le flavanol peut détecter Sn^{4+} à partir de 0,1 µg/mL.

*N.d.tr. : en anglais : *quenching*.

ENCADRÉ 27-1

Utilisation des sondes de fluorescence en neurobiologie

On a largement fait usage d'indicateurs fluorescents pour explorer des événements biologiques dans des cellules individuelles. Une sonde particulièrement intéressante est la sonde ionique qui modifie son spectre d'excitation ou d'émission quand elle se lie à des ions spécifiques tels que Ca^{2+} ou Na^{+}. On peut utiliser ces indicateurs pour enregistrer des événements qui se produisent dans différentes parties d'un même neurone ou pour contrôler simultanément l'activité d'un ensemble de neurones. En neurobiologie, par exemple, on a utilisé le colorant Fura-2 pour contrôler la concentration en calcium intracellulaire libre suite à une stimulation pharmacologique ou électrique. En suivant les variations de fluorescence au cours du temps de sites spécifiques du neurone, les chercheurs peuvent déterminer où et quand s'est produit un événement électrique dépendant du calcium.

On a notamment étudié le neurone de Purkinje, une cellule du cervelet qui est l'une des plus grandes du système nerveux central. Quand on injecte l'indicateur fluorescent Fura-2 dans cette cellule, on peut mesurer d'importantes variations de fluorescence qui correspondent à des potentiels d'action individuels du calcium. Les variations sont corrélées aux sites spécifiques dans la cellule à l'aide de techniques d'imagerie de fluorescence. La **figure 27E-1** montre à droite l'image fluorescente avec les transitoires de résonance, enregistrés comme la variation de fluorescence en fonction de la fluorescence constante $\Delta F/F$, corrélée avec les pics de potentiel d'action du sodium. L'interprétation de ce type de diagrammes peut avoir des implications importantes dans la compréhension des détails de l'activité des synapses.

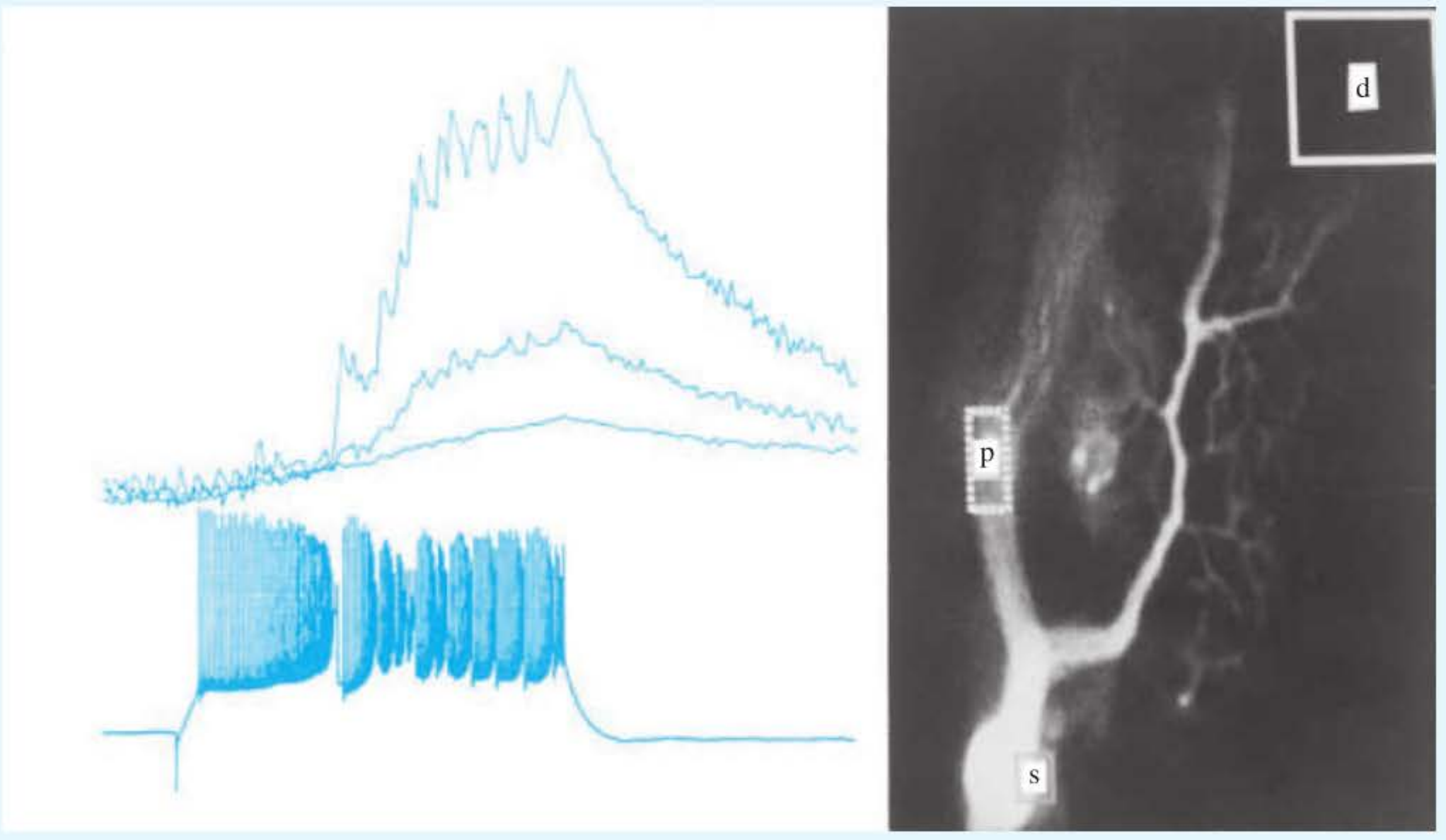
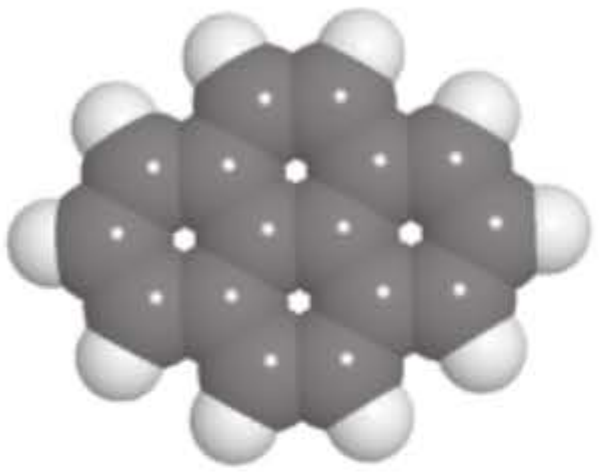


Figure 27E-1 Transitoires du calcium dans une cellule de Purkinje du cervelet. L'image à droite est celle d'une cellule marquée par injection d'un colorant fluorescent qui réagit à la concentration en calcium. En haut à gauche, on montre des transitoires fluorescents enregistrés dans les zones d, p et s de la cellule. Les transitoires de la région d correspondent à la région dendritique de la cellule. En bas à gauche, on montre des signaux spécifiques du calcium qui peuvent être corrélés aux potentiels d'action. (D'après V. Lev-Ram, H. Mikayama, N. Lasser-Ross, W. N. Ross, *J. Neurophysiol.*, **1992**, *68*, 1170. Avec autorisation de *American Physiological Society*.)

Dans le pétrole, on trouve des hydrocarbures polycycliques tels que le chrysène, le pérylène, le pyrène, le fluorène et le benzo-1,2- fluorène. La plupart de ces composés sont cancérigènes.



Modèle moléculaire du pyrène.

Le nombre d'applications des méthodes de fluorescence aux problèmes organiques et biochimiques est impressionnant : acides aminés, protéines, coenzymes, vitamines, acides nucléiques, alcaloïdes, porphyrines, stéroïdes, flavonoïdes et beaucoup de métabolites peuvent être dosés par fluorescence.[2] À cause de sa sensibilité, la fluorescence est largement utilisée comme technique de détection pour les méthodes de chromatographie liquide (voir chapitre 33), pour les méthodes d'analyse en écoulement et pour l'électrophorèse. En plus des méthodes basées sur la mesure de l'intensité de fluorescence, il y a beaucoup de méthodes basées sur des mesures de durées de vie de fluorescence. On a mis au point plusieurs appareils qui donnent des images microscopiques d'espèces spécifiques basées sur les durées de vie de fluorescence.[3]

27D-1 Méthodes appliquées aux espèces inorganiques

Les meilleurs réactifs fluorimétriques pour le dosage des cations sont des composés aromatiques qui possèdent au moins deux groupements fonctionnels donneurs permettant de former un chélate avec l'ion métallique, comme, par exemple, l'hydroxy-8-quinoléine dont la structure est donnée dans le paragraphe 12C-3. Dans le **tableau 27-2**, on trouve quelques autres réactifs fluorimétriques et leurs applications. Dans la plupart des cas, on extrait le cation à l'aide d'une solution du réactif dans un solvant organique non miscible, tel que le chloroforme, puis on mesure la fluorescence de la solution organique. Pour un résumé plus complet des méthodes fluorimétriques appliquées aux substances inorganiques, voir le manuel de Dean.[4]

27D-2 Méthodes appliquées aux espèces organiques et biochimiques

Le nombre d'applications des méthodes fluorimétriques au dosage de substances organiques est impressionnant. Dean en a résumé les plus importantes dans un tableau.[5] Il y a plus de 200 entrées sous le titre *Fluorescence Spectroscopy of Some Organic Compounds*, comprenant des composés aussi divers que l'adénine, l'acide anthranilique, des hydrocarbures polycycliques aromatiques, la cystéine, la guanine, l'isoniazide, des naphtols, des gaz neurotoxiques comme le sarin et le tabun, des protéines, l'acide

TABLEAU 27-2

Quelques méthodes fluorimétriques pour les espèces inorganiques*

		Longueur d'onde/nm			
Ion	**Réactif**	**Absorption**	**Fluorescence**	**Sensibilité / µg mL^{-1}**	**Interférence**
Al^{3+}	Rouge d'alizarine R	470	500	0,007	Be, Co, Cr, Cu, F^-, NO_3^-, Ni, PO_4^{3-}, Th, Zr
F^-	Complexe d'Al du rouge d'alizarine R (désactivation)	470	500	0,001	Be, Co, Cr, Cu, Fe, Ni, PO_4^{3-}, Th, Zr
$B_4O_7^{2-}$	Benzoïne	370	450	0,04	Be, Sb
Cd^{2+}	(*o*-Hydroxyphényl)-2-benzoxazole	365	bleu	2	NH_3
Li^+	Hydroxy-8-quinoléine	370	580	0,2	Mg
Sn^{2+}	Flavanol	400	470	0,1	F^-, PO_4^{3-}, Zr
Zn^{2+}	Benzoïne	—	vert	10	B, Be, Sb, ions colorés

*D'après J. A. Dean, *Analytical Chemistry Handbook*, New York : McGraw-Hill, 1995, p. 5.60-5.62.

[2] Voir O. S. Wolfbeis, dans *Molecular Luminescence Spectroscopy : Methods and Applications*, S. G. Schulman éd., Partie I, Chapitre 3, New York : Wiley-Interscience, 1985.
[3] Voir J. R. Lakowicz, H. Szimacinski, K. Nowacyzk, K. Berndt et M. L. Johnson, dans *Fluorescence Spectroscopy : New Methods and Applications*, O. S. Wolfbeis, éd., Chapitre 10, Berlin : Springer-Verlag, 1993.
[4] J. A. Dean, *Analytical Chemistry Handbook*, New York : McGraw-Hill, 1995, p. 5.60-5.62.
[5] J. A. Dean, *Analytical Chemistry Handbook*, New York : McGraw-Hill, 1995, p. 5.63-5.69.

salicylique, le scatole, le tryptophane, l'acide urique et la warfarine (Coumadine). On cite de nombreux produits médicinaux qui peuvent être dosés par fluorimétrie comme l'adrénaline, la morphine, la pénicilline, le phénobarbital, la procaïne, la réserpine et le diéthylamide de l'acide lysergique (LSD). Les principales applications de la fluorimétrie concernent l'analyse des produits alimentaires, des produits pharmaceutiques, des prélèvements médicaux et des produits naturels. La sensibilité et la sélectivité de la méthode en font un outil particulièrement bien adapté à ces domaines.

27E LA SPECTROSCOPIE DE PHOSPHORESCENCE MOLÉCULAIRE

La phosphorescence est un phénomène de photoluminescence très semblable à la fluorescence. Pour comprendre la différence entre ces deux phénomènes, il faut comprendre ce qu'est un spin électronique et la différence entre un **état singulet** et un **état triplet**. Habituellement, les molécules qui ne sont pas des radicaux libres sont dans l'état fondamental avec leurs spins électroniques appariés. Un état électronique moléculaire dans lequel tous les spins électroniques sont appariés est un **état singulet.** Par contre, l'état fondamental d'un radical libre est un **état doublet** parce que l'électron célibataire peut prendre deux orientations dans un champ magnétique.

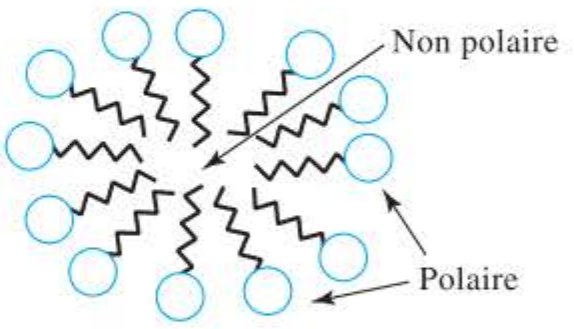
Quand l'un des électrons d'une paire dans une molécule est excité à un niveau d'énergie plus élevé, on peut obtenir un état singulet ou un état triplet. Dans l'état singulet excité, le spin de l'électron promu est toujours opposé à celui de l'électron restant. Par contre, dans l'état triplet, les spins des électrons ne sont plus appariés et sont donc parallèles. Ces états peuvent être représentés comme sur la **figure 27-10**. L'état triplet excité est moins énergétique que l'état singulet excité correspondant.

Les transitions d'un état singulet excité à un état singulet fondamental produisent la fluorescence moléculaire. La probabilité de cette transition est très grande, et la durée de vie d'un état singulet excité est donc très brève (10^{-5} s ou moins). Par contre, les transitions d'un état triplet excité à un état singulet fondamental produisent la phosphorescence moléculaire. Comme cette transition implique un changement de spin électronique, elle est beaucoup moins probable. Il en résulte que l'état triplet a une durée de vie nettement plus longue (de 10^{-4} et 10^{4} s).

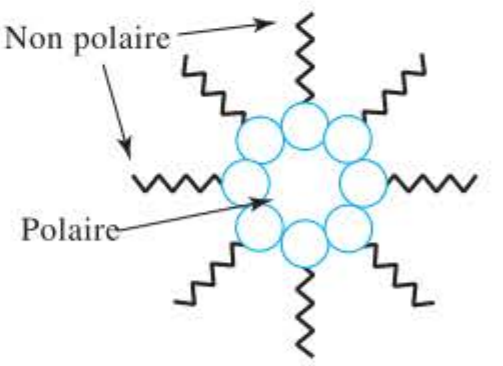
La grande durée de vie de la phosphorescence est aussi un de ses inconvénients. À cause de la grande durée de vie de l'état singulet, des processus non rayonnants peuvent rivaliser avec la phosphorescence pour désactiver l'état excité. Dès lors, l'efficacité du processus de phosphorescence ainsi que l'intensité de phosphorescence correspondante sont relativement faibles. Pour augmenter cette efficacité, on observe généralement la phosphorescence à basse température dans des milieux rigides tels que le verre. On peut aussi adsorber l'analyte sur une surface solide ou l'enfermer dans une cavité moléculaire (micelle ou cavité de cyclodextrine) qui protège le fragile état triplet. On appelle cette technique la **phosphorescence à température ambiante**.

Les matériaux et pigments phosphorescents, appelés **luminophores**, ont de nombreuses applications, notamment le marquage des signaux de sécurité, comme les panneaux STOP ou les sorties d'autoroute. Les montres lumineuses contiennent un luminophore composé d'aluminates de métaux alcalino-terreux dopés aux éléments des terres rares comme l'europium. Des tubes cathodiques, utilisés dans certains oscilloscopes, des écrans d'ordinateurs et d'anciennes télévisions, ont un luminophore solide déposé sur l'écran, ce qui permet de visualiser l'effet du faisceau d'électrons.

Dans la phosphorescence à température ambiante, l'état triplet de l'analyte peut être protégé en l'incorporant à un agrégat de surfactant appelé une micelle. En solution aqueuse, la micelle a un cœur non polaire à cause des répulsions des groupements des têtes polaires. Dans les solvants non polaires, c'est l'inverse qui se produit.



Micelle en solvant aqueux



Micelle en solvant non aqueux

Structure de micelles

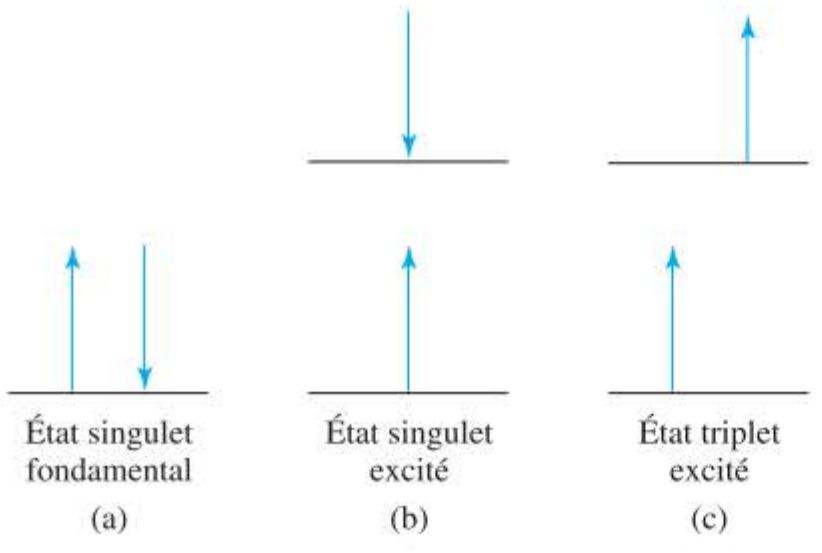


Figure 27-10 États de spins électroniques de molécules. En (a), on montre l'état électronique fondamental. Dans l'état de plus basse énergie, ou état fondamental, les spins sont toujours appariés et l'état est appelé un état singulet. En (b) et (c), on montre des états électroniques excités. Si les spins restent appariés dans l'état excité, la molécule est dans un état singulet excité (b). Si les spins ne sont plus appariés, la molécule est dans un état triplet excité (c).

À cause de sa faible intensité, la phosphorescence trouve beaucoup moins d'applications que la fluorescence. Toutefois, on a utilisé la phosphorescence moléculaire pour doser plusieurs espèces organiques et biochimiques comme des acides nucléiques, des acides aminés, la purine et la pyrimidine, des enzymes, des hydrocarbures polycycliques et des pesticides. Beaucoup de composés pharmaceutiques présentent des signaux de phosphorescence mesurables. L'appareillage de phosphorescence est aussi un peu plus complexe que pour la fluorescence. En général, les appareils de phosphorescence permettent de discriminer la phosphorescence de la fluorescence en retardant les mesures de phosphorescence jusqu'à ce que la fluorescence soit tombée quasi à zéro. De nombreux appareils de fluorescence ont des accessoires, appelés **phosphoroscopes**, qui permettent d'utiliser le même appareil pour des mesures de phosphorescence.

27F LES MÉTHODES DE CHIMILUMINESCENCE

Les lucioles émettent de la lumière par **bioluminescence**. Les diverses espèces de lucioles émettent des flashes lumineux à des rythmes différents. Les lucioles ne s'accouplent qu'avec leur propre espèce. La réaction familière de bioluminescence s'observe quand une luciole cherche un partenaire.

La chimiluminescence apparaît quand une réaction chimique produit une molécule excitée électroniquement qui émet de la lumière en revenant à son état fondamental. On rencontre des réactions de chimiluminescence dans de nombreux systèmes biologiques où le processus est souvent qualifié de **bioluminescence**, comme par exemple dans la luciole, la pensée de mer, certaines méduses, des bactéries, des protozoaires et des crustacés.[6]

Une particularité attrayante de la chimiluminescence pour un usage analytique est la simplicité de son appareillage. Puisqu'il ne faut aucune source externe de rayonnement pour l'excitation, l'appareil peut consister seulement en un réacteur et un tube photomultiplicateur. En général, on n'a besoin d'aucun système de sélection des longueurs d'onde puisque la seule source de rayonnement est la réaction chimique.

Plusieurs analyseurs commerciaux pour le dosage des gaz sont basés sur la chimiluminescence. On peut doser le monoxyde d'azote NO par réaction avec l'ozone O_3. La réaction transforme le NO en NO_2 excité, avec émission ultérieure de lumière.

Les méthodes de chimiluminescence sont connues pour leur grande sensibilité. Leurs limites de détection sont habituellement de quelques ppm à moins de quelques ppb. Elles sont appliquées au dosage de gaz, comme les oxydes d'azote, l'ozone et les composés soufrés, au dosage d'espèces inorganiques, comme le peroxyde d'hydrogène et quelques ions métalliques, aux techniques de dosage immunologique, aux dosages par sonde ADN et aux méthodes de réaction en chaîne par polymérase.[7]

SUR LE WEB

Un des problèmes affectant les mesures quantitatives de fluorescence est celui des effets d'absorption excessive, aussi appelés effets de filtre interne. Utilisez un moteur de recherche pour trouver l'article de Q. Gu et J. E. Kenny, *Anal. Chem.*, **2009**, *81*, 420-426, **DOI** : 10.1021/ac801676j, qui décrit une méthode permettant de corriger l'absorption excessive lors de mesures de fluorescence. (Si votre institution ne possède pas la souscription en ligne, prenez une copie papier à la bibliothèque). Leur méthode de correction étend le domaine de linéarité des mesures de fluorescence à des systèmes dont l'absorbance est relativement élevée. Discutez du modèle utilisé par Gu et Kenny pour leur méthode de correction. En quoi diffère-t-il des modèles précédents qui permettaient des corrections jusqu'à des absorbances $A = 2{,}0$? Quelles étaient les principales limitations de ces méthodes ? Qu'est-ce que la méthode de déplacement de cellule et comment peut-on l'utiliser pour corriger les valeurs de fluorescence ? Comment l'approche de Gu et Kenny permet-elle des corrections avec des appareils à géométrie courante ? Jusqu'à quelles valeurs d'absorbance la méthode de Gu et Kenny conduit-elle à des résultats linéaires de fluorescence dans le cas des seuls effets primaires de filtre interne, et pour les effets à la fois primaires et secondaires de filtre interne ?

[6] Pour plus d'informations sur la chimiluminescence et la bioluminescence, voir O. Shimomura, *Bioluminescence : Chemical Principles and Methods*, Singapore : World Scientific Publishing, 2006 ; A. Roda, éd., *Chemiluminescence and Bioluminescence : Past, Present and Future*, London : Royal Society of Chemistry, 2010.

[7] Voir T. A. Nieman, dans *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*, F. A. Settle, éd., chapitre 27, Upper Saddle River, NJ : Prentice Hall, 1997.

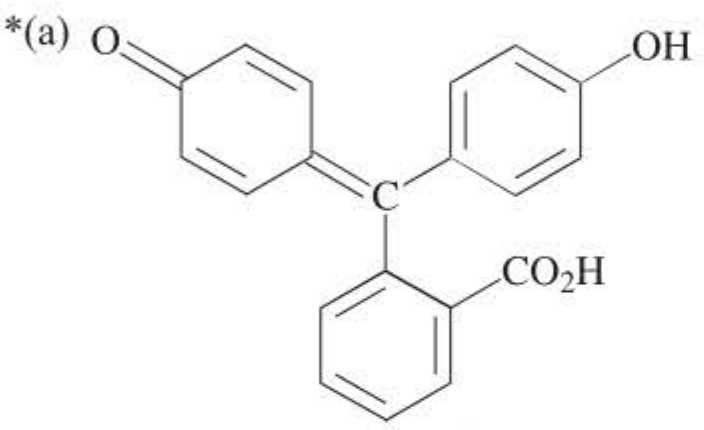
QUESTIONS ET PROBLÈMES

27-1. Décrivez brièvement ou définissez
- *(a) fluorescence.
- (b) relaxation vibrationnelle.
- *(c) conversion interne.
- (d) phosphorescence.
- *(e) déplacement de Stokes.
- (f) rendement quantique.
- *(g) effet de filtre interne.
- (h) spectre d'excitation.

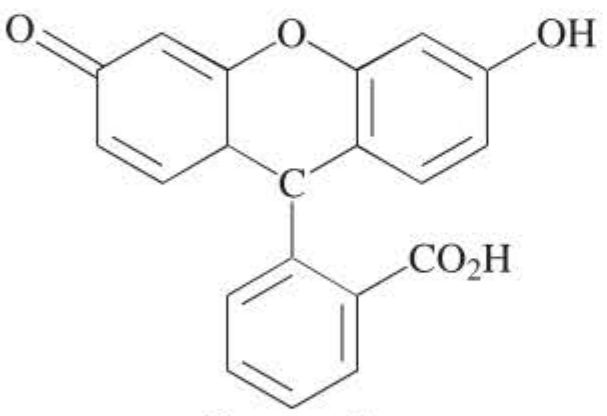
27-2. Pourquoi la spectrofluorimétrie est-elle plus sensible que la spectrophotométrie ?

27-3. Parmi les paires de composés ci-dessous, lequel devrait avoir le plus grand rendement quantique ? Expliquez.

*(a)

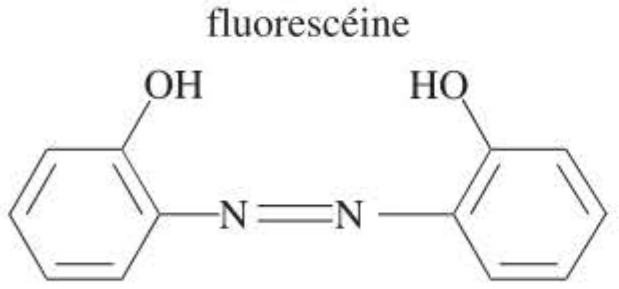


phénolphtaléine

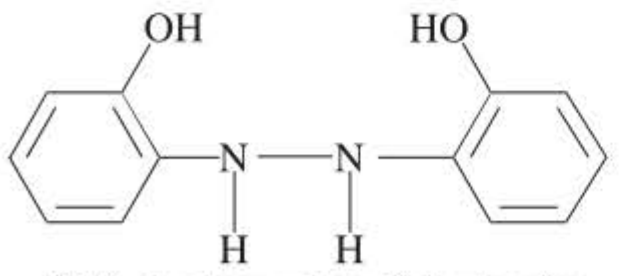


fluorescéine

(b)



o,o'-dihydroxyazobenzène



bis(*o*-hydroxyphenyl) hydrazine

27-4. Pourquoi certains composés sont-ils fluorescents et d'autres pas ?

***27-5.** Décrivez les caractéristiques des composés organiques fluorescents.

27-6. Expliquez pourquoi la fluorescence moléculaire se produit généralement à une longueur d'onde supérieure à la longueur d'onde d'excitation.

***27-7.** Décrivez les composantes d'un fluorimètre à filtre et d'un spectrofluorimètre.

27-8. Pourquoi la plupart des appareils de fluorescence sont-ils à double faisceau ?

***27-9.** Pourquoi utilise-t-on plus souvent les fluorimètres que les spectrofluorimètres en analyse quantitative ?

27-10. La forme réduite du nicotinamide adénine dinucléotide (NADH) est un coenzyme important très fluorescent qui a son maximum d'absorption à 340 nm et son maximum d'émission à 465 nm. Des solutions étalons de NADH ont donné les intensités de fluorescence suivantes :

Concentration de NADH / µmol · L^{-1}	Intensité relative
0,100	2,24
0,200	4,52
0,300	6,63
0,400	9,01
0,500	10,94
0,600	13,71
0,700	15,49
0,800	17,91

(a) Utilisez une feuille de calcul pour tracer la courbe d'étalonnage du NADH.

*(b) Établissez l'équation des moindres carrés et l'ordonnée à l'origine du graphique établi en (a).

(c) Calculez l'écart-type de la pente et l'écart-type sur la régression de la courbe.

*(d) Une solution inconnue présente une fluorescence relative de 11,34. Utilisez la feuille de calcul pour calculer la concentration en NADH.

*(e) Calculez l'écart-type relatif pour le résultat obtenu en (d).

(f) Calculez l'écart-type relatif pour le résultat obtenu en (d) si 12,16 est la moyenne de trois mesures.

27-11. Les volumes suivants d'une solution contenant 1,10 ppm de Zn^{2+} ont été prélevés à la pipette et transvasés dans des entonnoirs à séparation contenant chacun 5,00 mL d'une solution inconnue de Zn^{2+}. Chacun d'eux a été extrait par trois prises de 5 mL de CCl_4 contenant un excès d'hydroxy-8-quinoléine. Les extraits ont ensuite été dilués jusqu'à 25,0 mL et leur fluorescence mesurée à l'aide d'un fluorimètre. Les résultats sont

Volume de Zn^{2+} étalon/mL	Affichage du fluorimètre
0,000	6,12
4,00	11,16
8,00	15,68
12,00	20,64

(a) Tracez un graphique à partir des données.
(b) Établissez l'équation des moindres carrés pour ces données.
(c) Calculez l'écart-type de la pente et de l'ordonnée à l'origine.
(d) Calculez la concentration en zinc dans l'échantillon.
(e) Calculez l'écart-type relatif pour le résultat obtenu en (d).

***27-12.** On a dissous la quinine présente dans un comprimé anti-malaria de 1,664 g dans assez d'HCl 0,10 M pour obtenir 500 mL de solution. On a alors dilué une prise de 15,00 mL jusqu'à 100 mL à l'aide de l'acide. L'intensité de fluorescence à 347,5 nm de l'échantillon dilué a présenté une valeur de 288 sur une échelle arbitraire. Une solution étalon de quinine à 100 ppm a présenté une valeur de 180 lors d'une mesure dans des conditions identiques à celles de la solution diluée. Calculez la masse en milligrammes de quinine dans le comprimé.

27-13. Le dosage du problème 27-12 a été modifié pour utiliser la méthode des additions connues. Dans ce cas, on a dissous un comprimé de 2,196 g dans assez de HCl 0,10 M pour obtenir 1,000 L. La dilution d'une prise de 20,00 mL à 100 mL a conduit à une solution présentant une valeur de 540 à 347,5 nm. Une deuxième prise de 20,00 mL a été mélangée à 10,00 mL d'une solution de quinine à 50 ppm et diluée ensuite jusqu'à 100 mL. L'intensité de fluorescence de cette solution était de 600. Calculez la concentration en ppm de la quinine dans le comprimé.

27-14. **Problème-défi.** Les volumes suivants d'une solution étalon de F^- à 10,0 ppb ont été ajoutés à quatre prises de 10,00 mL d'un échantillon d'eau : 0,00 ; 1,00 ; 2,00 et 3,00 mL. On a ajouté exactement 5,00 mL d'une solution contenant un excès du complexe d'Al du rouge d'alizarine R, fortement absorbant, à chacune des quatre solutions et on les a diluées jusqu'à 50,0 mL. L'intensité de fluorescence des quatre solutions est reprise ci-dessous :

$V_é$/mL	Lecture de l'appareil
0,00	68,2
1,00	55,3
2,00	41,3
3,00	28,8

(a) Expliquez la chimie de la méthode analytique.
(b) Tracez un graphique des données.
(c) Utilisez le fait que la fluorescence décroît pour des quantités croissantes de l'étalon de F^- pour déduire une relation du type de l'équation 26-1 pour les additions connues multiples. Utilisez cette relation pour obtenir une équation pour la concentration inconnue c_x en termes de la pente et de l'ordonnée à l'origine du graphique des additions connues, similaire à l'équation 26-2.
(d) Utilisez la méthode des moindres carrés pour déduire l'équation de la droite représentant la diminution de la fluorescence en fonction du volume de fluorure étalon $V_é$.
(e) Calculez l'écart-type de la pente et de l'ordonnée à l'origine.
(f) Calculez la concentration en ppb de F^- dans l'échantillon.
(g) Calculez l'écart-type du résultat en (e).

CHAPITRE 28

La spectroscopie atomique

La pollution de l'eau reste un problème sérieux aux États-Unis et dans d'autres pays industrialisés. La photo montre un terrain abandonné après exploitation minière à ciel ouvert dans le Comté de Belmont, Ohio. Les mares que l'on voit sont contaminées par des déchets chimiques. Le grand bassin à droite contient de l'acide sulfurique et les plus petites mares contiennent du manganèse et du cadmium. On dose souvent les traces de métaux dans les échantillons d'eau contaminée par une technique multiélément comme la spectroscopie d'émission atomique à plasma à couplage inductif. On peut aussi utiliser les techniques à un seul élément comme la spectrométrie d'absorption atomique. Les méthodes d'émission atomique et d'absorption atomique sont décries dans ce chapitre.

© Charles E. Rotkin/CORBIS

Les méthodes de spectroscopie atomique s'utilisent pour l'analyse qualitative et quantitative de plus de 70 éléments. Elles permettent de détecter des concentrations en parties par million (ppm) jusqu'à des parties par milliard (ppb), voire moins. De plus, les méthodes de spectroscopie atomique sont rapides, commodes et généralement très sélectives. On peut les diviser en deux groupes : la ***spectrométrie atomique optique***[1] *et la* ***spectrométrie de masse atomique****. Les méthodes optiques sont présentées dans ce chapitre et la spectrométrie de masse dans le chapitre 29.*

*Le dosage spectroscopique d'espèces atomiques ne peut s'effectuer que dans un milieu gazeux pour que les atomes individuels, ou les ions monoatomiques comme Fe^+, Mg^+ ou Al^+, soient bien séparés les uns des autres. Il s'ensuit que la première étape de toute spectroscopie atomique est l'****atomisation****, un processus dans lequel l'échantillon est volatilisé et décomposé de manière à obtenir des atomes et des ions en phase gazeuse. L'efficacité et la reproductibilité de l'étape d'atomisation déterminent dans une large mesure la sensibilité, la précision et l'exactitude de la méthode. En bref, l'*atomisation *est une étape critique de la spectroscopie atomique.*

L'**atomisation** est un processus au cours duquel un échantillon est converti en atomes gazeux.

Le tableau 28-1 énumère plusieurs méthodes utilisées pour atomiser les échantillons en spectroscopie atomique. Les méthodes d'atomisation les plus largement utilisées sont les plasmas à couplage inductif, les flammes et les atomiseurs électrothermiques. Dans ce chapitre, on présente ces trois méthodes d'atomisation ainsi que les plasmas à courant continu. Les flammes et les atomiseurs électrothermiques sont utilisés en spectrométrie d'absorption atomique, alors que les plasmas à couplage inductif s'emploient en émission optique et en spectrométrie de masse atomique.

---

[1] Pour des références sur la théorie et les applications de la spectroscopie atomique optique, voir Jose A. C. Broekart, *Analytical Atomic Spectrometry with Flames and Plasma*. Weinheim, Germany : Wiley-VCH, 2002 ; L. H. J. Lajunen et P. Peramaki, *Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emission*, 2e éd., Cambridge : Royal Society of Chemistry, 2004 ; J. D. Ingle Jr. et S. R. Crouch, *Spectrochemical Analysis*, Chapitres 7-11. Upper Saddle River, NJ : Prentice-Hall, 1988.

TABLEAU 28-1

Classification des méthodes spectroscopiques atomiques

Méthode d'atomisation	Température d'atomisation/°C	Type de spectroscopie	Nom courant et abréviation
Plasma à couplage inductif	6000–8000	Émission	Spectroscopie d'émission atomique à plasma à couplage inductif, ICP-AES*
		Masse	Spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif, ICP-MS* (Chap. 29)
Flamme	1700–3150	Absorption	Spectroscopie d'absorption atomique, SAA
		Émission	Spectroscopie d'émission atomique, SEA
		Fluorescence	Spectroscopie de fluorescence atomique, SFA
Électrothermique	1200–3000	Absorption	Spectroscopie d'absorption atomique électrothermique, SAAE
		Fluorescence	Spectroscopie de fluorescence atomique électrothermique, SFAE
Plasma à courant continu	5000–10 000	Émission	Spectroscopie à plasma à courant continu, DCP†
Arc électrique	3000–8000	Émission	Spectroscopie d'émission d'arc
Étincelle électrique	Variable selon temps et position	Émission	Spectroscopie d'émission à étincelle
		Masse	Spectrométrie de masse à étincelle

* N.d.tr. : en anglais : *Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy*.
* N.d.tr. : en anglais : *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*.
† N.d.tr. : en anglais : *Direct Current Plasma Spectroscopy*.

28A ORIGINE DES SPECTRES ATOMIQUES

Un fois l'échantillon transformé en atomes ou en ions monoatomiques gazeux, on peut effectuer divers types de spectroscopies. On ne voit ici que les méthodes optiques. Avec des atomes ou des ions monoatomiques gazeux, il n'y pas d'états énergétiques vibrationnels ou rotationnels, il ne peut donc y avoir que des transitions électroniques. Dès lors, les spectres d'émission, d'absorption et de fluorescence atomique sont constitués d'un nombre limité d'étroites **raies spectrales**.

28A-1 Les spectres d'émission

En spectroscopie d'émission atomique, les atomes d'analyte sont excités par la chaleur ou l'énergie électrique, comme l'illustre la figure 24-4 (voir planche en couleur 16 pour les spectres d'émission de plusieurs éléments). L'énergie est fournie par un plasma, une flamme, une décharge à basse pression ou un laser à haute puissance. La **figure 28-1** est un diagramme partiel des niveaux d'énergie du sodium atomique qui montre d'où proviennent trois de ses principales raies d'émission. Avant l'application de la source d'énergie extérieure, les atomes de sodium sont dans leur niveau d'énergie le plus bas, ou **état fondamental**. L'énergie appliquée amène momentanément les atomes à un niveau d'énergie plus élevé, ou **état excité**. Ainsi, avec les atomes de sodium dans l'état fondamental, les seuls électrons de valence sont dans l'orbitale 3*s*. L'énergie extérieure amène les électrons périphériques de leur état fondamental 3*s* aux orbitales des états excités 3*p*, 4*p* ou 5*p*. Après quelques nanosecondes, la relaxation des atomes excités vers l'état fondamental libère de l'énergie sous forme de photons de rayonnement visible ou ultraviolet. Comme le montre la figure 28-1, les longueurs d'onde du rayonnement émis sont 590, 330 et 285 nm. On appelle **transition de résonance** une transition de et vers l'état fondamental, et **raie de résonance** la raie spectrale résultante.

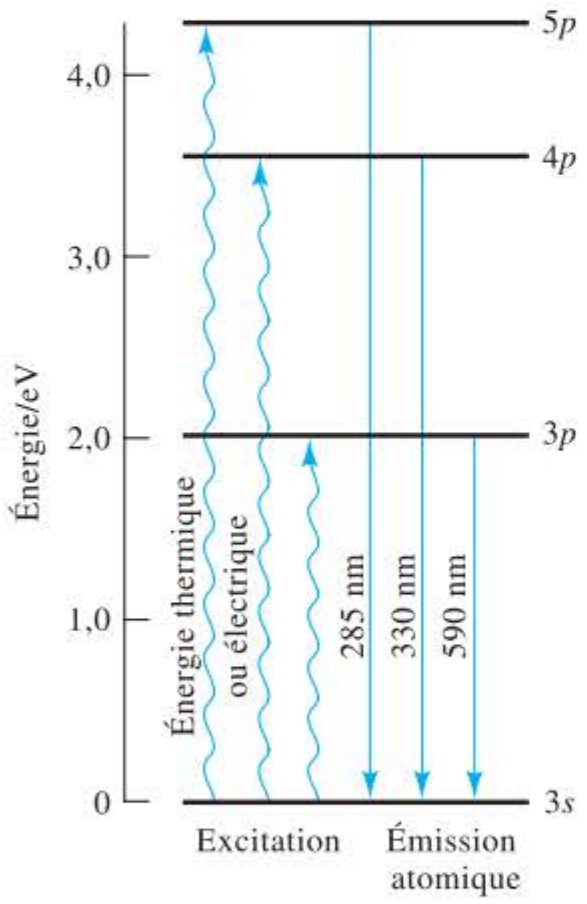


Figure 28-1 Origine des trois raies d'émission du sodium.

Les orbitales atomiques *p* sont en fait dédoublées en deux niveaux d'énergie qui ne diffèrent que très légèrement. La différence d'énergie entre les deux niveaux est tellement faible que l'émission ne produit qu'une seule raie, comme l'indique la figure 28-1. Avec un spectromètre à très haute résolution, on peut voir que chacune de ces raies est constituée de deux raies accolées constituant un **doublet**.

28A-2 Les spectres d'absorption

En spectroscopie d'absorption atomique, une source de rayonnement externe agit sur la vapeur d'analyte, comme l'illustre la figure 24-5. Si la source de rayonnement a la fréquence (longueur d'onde) appropriée, elle peut être absorbée par les atomes d'analyte et

les amener à des états excités. La **figure 28-2a** montre trois des nombreuses raies d'absorption de la vapeur de sodium. L'origine de ces raies spectrales est indiquée sur le diagramme énergétique partiel de la figure 28-2b. Dans cet exemple, l'absorption de rayonnement à 285, 330 et 590 nm excite le seul électron périphérique du sodium de son niveau d'énergie fondamental 3*s*, respectivement vers les orbitales 3*p*, 4*p* ou 5*p*. Après quelques nanosecondes, la relaxation des atomes excités vers leur état fondamental s'accompagne d'un transfert de leur excès d'énergie à d'autres atomes ou molécules du milieu.

Notez que les longueurs d'onde des raies d'absorption et d'émission du sodium sont identiques.

Les spectres d'absorption et d'émission du sodium sont relativement simples et sont constitués d'assez peu de raies. Pour des éléments qui ont plusieurs électrons périphériques excitables, les spectres d'absorption peuvent être beaucoup plus complexes.

28A-3 Les spectres de fluorescence

En spectroscopie de fluorescence atomique comme en absorption atomique, on emploie une source externe, comme l'illustre la figure 24-6. Au lieu de mesurer l'atténuation de la puissance rayonnante de la source, on mesure la puissance rayonnante de fluorescence, P_F, généralement à angle droit du faisceau de la source. Dans ces expériences, il faut éviter ou éliminer le rayonnement diffusé par la source. La fluorescence atomique se mesure souvent à la même longueur d'onde que le rayonnement de la source, et dans ce cas on l'appelle **fluorescence de résonance**.

28A-4 Largeurs des raies spectrales atomiques

Les raies spectrales atomiques ont des largeurs finies. Avec les spectromètres habituels, les largeurs des raies observées sont déterminées, non par le système atomique, mais par les propriétés du spectromètre. Avec les spectromètres à très haute résolution ou avec les interféromètres, on peut mesurer les largeurs réelles des raies spectrales. Plusieurs facteurs contribuent à la largeur des raies spectrales atomiques.

Élargissement naturel

La largeur naturelle d'une raie spectrale atomique est déterminée par la durée de vie de l'état excité et le principe d'incertitude d'Heisenberg. Plus la durée de vie est courte, plus la raie est large, et vice versa. En général, la durée de vie d'émission atomique est de l'ordre de 10^{-8} s, ce qui conduit à une largeur naturelle de raie de l'ordre de 10^{-5} nm.

Élargissement dû aux collisions

Les collisions entre atomes et molécules dans la phase gazeuse conduisent à la désactivation de l'état excité et donc à l'élargissement de la raie spectrale. Cet élargissement augmente avec la concentration (pression partielle) des partenaires des collisions, c'est pourquoi on l'appelle parfois **élargissement dû à la pression**. Cet élargissement augmente aussi avec la température. L'élargissement dû aux collisions dépend fortement du milieu gazeux. Pour des atomes de Na dans des flammes, cet élargissement peut atteindre $3 \cdot 10^{-3}$ nm. Dans des milieux énergétiques, l'élargissement dû aux collisions dépasse de loin l'élargissement naturel.

Élargissement par effet Doppler

L'élargissement par effet Doppler résulte de la grande vitesse des atomes qui émettent ou qui absorbent un rayonnement. Les atomes qui se dirigent vers le détecteur émettent des longueurs d'onde plus courtes que ceux qui se déplacent perpendiculairement au détecteur. Cette différence est une manifestation de l'effet Doppler représenté sur la **figure 28-3a**. L'effet s'inverse pour les atomes qui s'éloignent du détecteur, comme le montre la figure 28-3b. L'effet global est l'élargissement de la raie d'émission. Pour la même raison, l'effet Doppler entraîne également l'élargissement des raies d'absorption. Ce

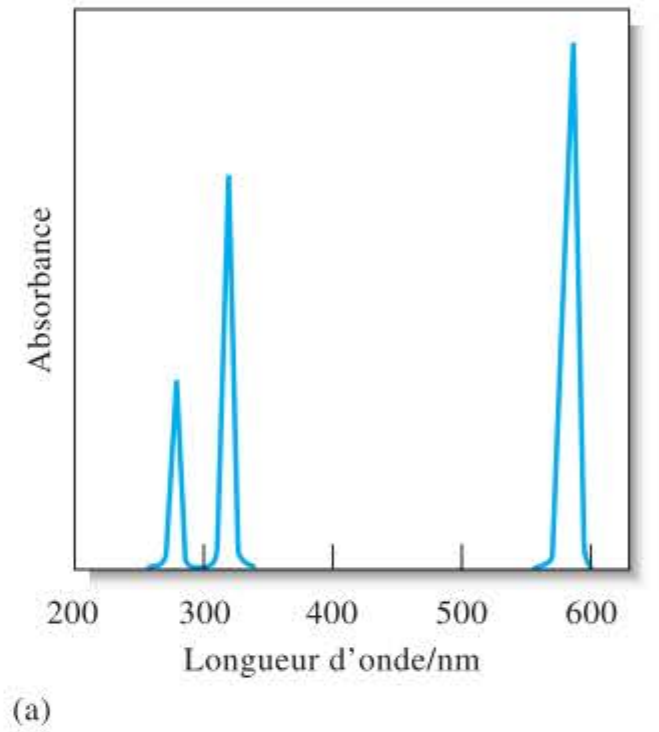


Figure 28-2 (a) Spectre d'absorption partiel de la vapeur de sodium. (b) Transitions électroniques responsables des raies en (a).

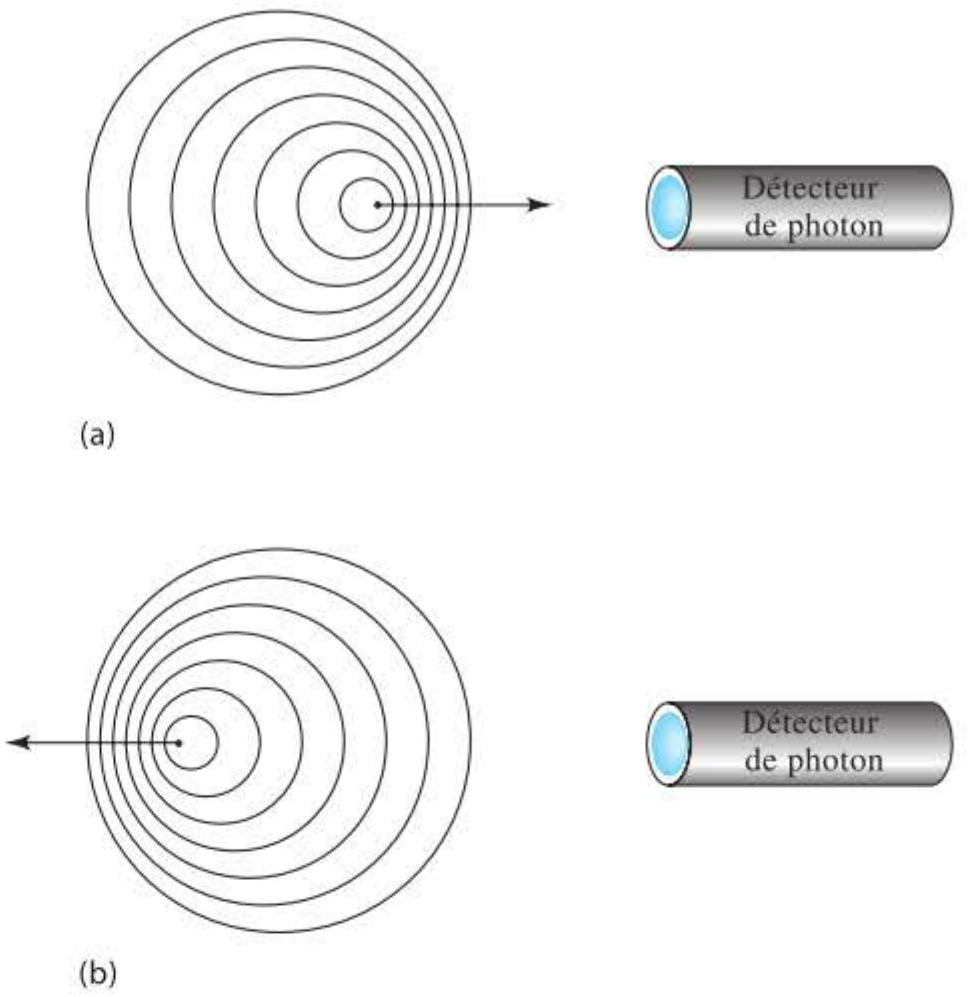


Figure 28-3 Origine de l'élargissement par effet Doppler. (a) Lorsqu'un atome s'approche d'un détecteur de photons et émet un rayonnement, le détecteur voit des crêtes d'onde plus rapprochées et détecte un rayonnement de plus haute fréquence. (b) Lorsqu'un atome s'éloigne d'un détecteur de photons et émet un rayonnement, le détecteur voit des crêtes d'onde plus espacées et détecte un rayonnement de plus basse fréquence. Dans un milieu énergétique, il en résulte une distribution statistique des fréquences et donc un élargissement des raies spectrales.

L'élargissement par effet Doppler et l'élargissement dû à la pression croissent tous les deux avec la température.

type d'élargissement devient plus prononcé quand la température de la flamme augmente à cause de l'augmentation de la vitesse des atomes. L'élargissement par effet Doppler peut constituer une contribution majeure de l'élargissement global des raies. Pour Na, dans des flammes, les largeurs des raies Doppler sont de l'ordre de $4 \cdot 10^{-3}$ à $5 \cdot 10^{-3}$ nm.

28B PRODUCTION D'ATOMES ET D'IONS

Dans toutes les techniques de spectroscopie atomique, il faut atomiser l'échantillon pour le convertir en atomes et ions gazeux. En général, on entre les échantillons dans l'atomiseur sous forme de solution, bien qu'on puisse parfois y introduire des gaz ou des solides. Ensuite, le dispositif d'atomisation doit effectuer la tâche complexe de transformer l'espèce analyte en solution en atomes et/ou en ions monoatomiques gazeux.

28B-1 Les systèmes d'introduction d'échantillons

Les systèmes d'atomisation sont de deux sortes : les **atomiseurs continus** et les **atomiseurs discontinus**. Dans les atomiseurs continus, comme les plasmas et les flammes, on introduit les échantillons en continu. Dans les atomiseurs discontinus, on introduit les échantillons individuels à l'aide d'une seringue ou d'un échantillonneur automatique. L'atomiseur discontinu le plus courant est l'**atomiseur électrothermique**.

Les méthodes générales pour introduire des échantillons de solution dans des plasmas et des flammes sont illustrées sur la **figure 28-4**. On utilise le plus souvent la **nébulisation**. Dans ce cas, le **nébuliseur** introduit en continu l'échantillon sous forme d'un fin brouillard appelé **aérosol**. Suite à cette introduction continue de l'échantillon dans une flamme ou un plasma, il s'établit un état stationnaire des populations d'atomes, de molécules et d'ions. Si l'on utilise la chromatographie liquide ou à flux continu, on nébulise un volume d'échantillon variant au cours du temps, ce qui produit une population de vapeur dépendant du temps. Les processus complexes qui doivent se produire pour générer des atomes libres ou des ions monoatomiques sont illustrés sur la **figure 28-5**.

Nébuliser signifie disperser un liquide en un fin brouillard.

Un **aérosol** est une suspension de particules liquides finement divisées dans un gaz.

Dans les atomiseurs discontinus, on introduit les échantillons en transférant une prise de l'échantillon dans l'atomiseur. Le nuage de vapeur produit dans les atomiseurs électrothermiques est éphémère à cause de la quantité limitée d'échantillon disponible et de la perte de vapeur par diffusion ou par d'autres mécanismes.

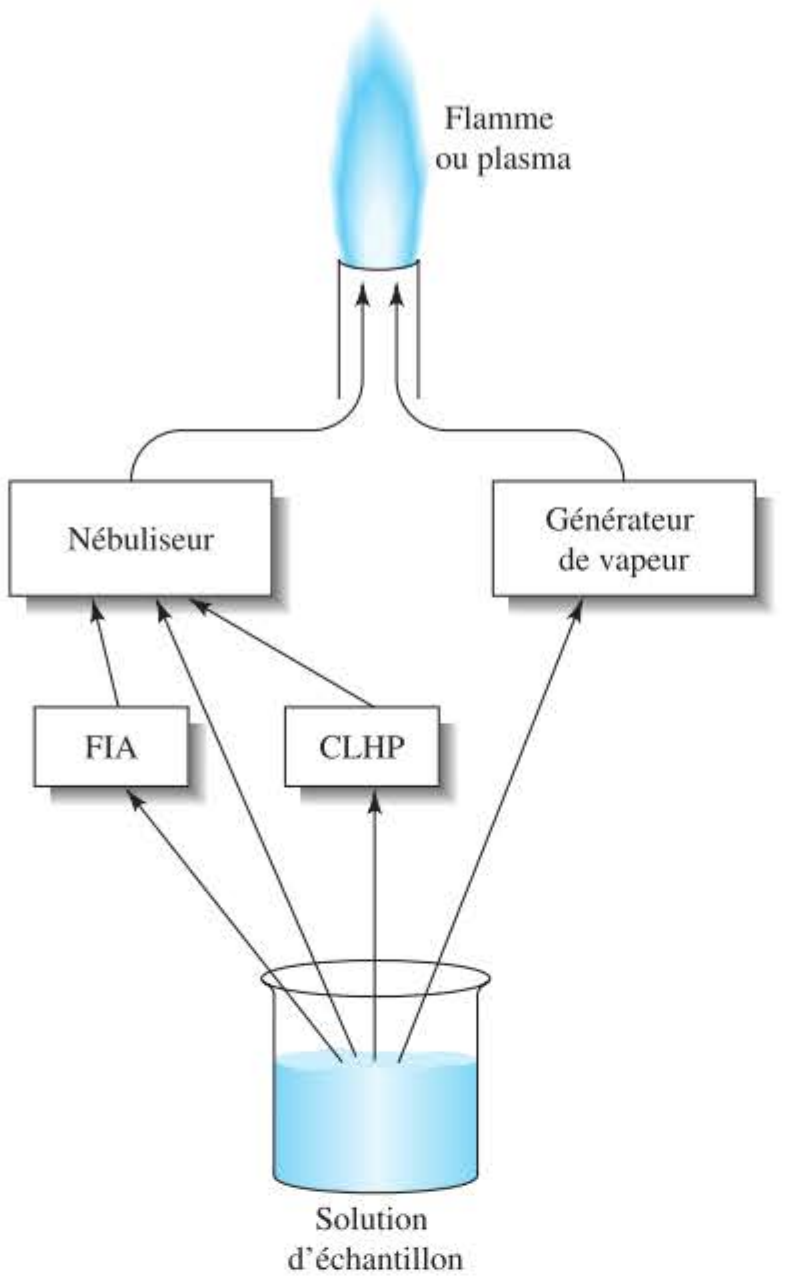


Figure 28-4 Méthodes continues d'introduction de l'échantillon. On introduit souvent des échantillons dans des plasmas ou des flammes à l'aide d'un nébuliseur qui forme un brouillard ou un aérosol. On peut introduire les échantillons directement dans le nébuliseur ou à l'aide d'une injection en flux (FIA) ou d'une chromatographie à haute performance (CLHP). Dans certains cas, on vaporise séparément les échantillons à l'aide d'un générateur de vapeur, comme un générateur hybride ou un vaporiseur électrothermique.

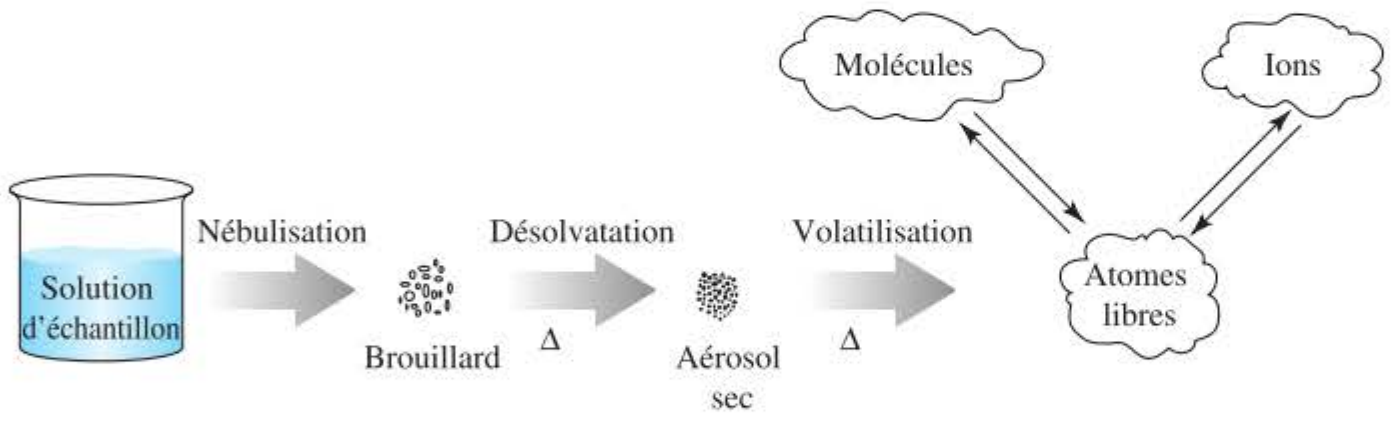


Figure 28-5 Processus conduisant à des atomes, des molécules et des ions lors de l'introduction continue d'un échantillon dans un plasma ou une flamme. La solution d'échantillon est transformée en brouillard par le nébuliseur. La haute température de la flamme ou du plasma cause l'évaporation du solvant et laisse un aérosol de particules sèches. Un chauffage supplémentaire volatilise les particules, ce qui donne naissance à des espèces atomiques, moléculaires et ioniques. Ces espèces sont souvent en équilibre, du moins dans des zones localisées.

On peut introduire des échantillons solides dans des plasmas en les vaporisant à l'aide d'une étincelle électrique ou d'un faisceau laser. La volatilisation laser, souvent appelée **ablation laser**, est devenue une méthode courante pour introduire des échantillons dans des plasmas à couplage inductif. Dans ce cas, un faisceau laser très puissant, généralement un laser Nd:YAG ou excimère, est dirigé sur une partie de l'échantillon solide. L'échantillon est ensuite vaporisé par chauffage rayonnant. Le panache de vapeur produit est balayé dans le plasma à l'aide d'un gaz porteur.

28B-2 Les sources à plasma

Les atomiseurs à plasma, qui ont été commercialisés au milieu des années 1970, offrent plusieurs avantages pour la spectroscopie atomique analytique.[2] L'atomisation à plasma a été utilisée en spectroscopie d'émission et de fluorescence atomique et en spectrométrie de masse atomique (voir chapitre 29).

[2] Pour une discussion détaillée des diverses sources à plasma, voir : S. J. Hill, *Inductively Coupled Plasma Spectrometry and its Applications*, 2e éd., Oxford, UK : Wiley-Blackwell, 2007 ; *Inductively Coupled Plasma in Analytical Atomic Spectroscopy*, 2e éd., A. Montaser et D. W. Golightly, éds., New York : Wiley-VCH Publishers, 1992 ; *Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy*. 1e et 2e parties, P. W. J. M. Boumans, éd., New York : Wiley, 1987.

Un **plasma** est un gaz chaud, partiellement ionisé, qui contient des concentrations relativement élevées d'ions et d'électrons.

Par définition, un **plasma** est un mélange gazeux conducteur contenant une concentration appréciable de cations et d'électrons. Dans le plasma à argon utilisé pour la spectroscopie atomique, les ions d'argon et les électrons sont les espèces conductrices principales, bien que les cations de l'échantillon contribuent également à la conductivité. Une fois formés dans un plasma, les ions d'argon sont capables d'absorber assez de puissance d'une source externe pour maintenir la température à une valeur telle que toute ionisation ultérieure entretienne indéfiniment le plasma. On peut atteindre ainsi des températures de 10 000 K.

On utilise trois sources d'alimentation en spectroscopie de plasma à argon. L'une d'elles est une source de tension continue à arc capable de maintenir un courant de plusieurs ampères entre des électrodes placées au sein du plasma d'argon. Les deux autres sont de puissants générateurs de fréquences radio ou micro-onde à travers lesquels passe un courant d'argon. De ces trois sources, celle à fréquence radio, ou à **plasma à couplage inductif** (ICP), offre les plus grands avantages en termes de sensibilité et d'absence d'interférence. Elle est disponible chez de nombreux fabricants d'appareillage de spectroscopie d'émission optique et de spectrométrie de masse. D'autre part, la **source à plasma à courant continu** (DCP) a un certain succès commercial et présente les avantages de la simplicité et d'un moindre coût.

Les plasmas à couplage inductif

La **figure 28-6** est le schéma d'une torche à plasma à couplage inductif (ICP) qui est constituée de trois tubes en quartz coaxiaux dans lesquels circule de l'argon à raison de 11 à 17 L/min. Le diamètre du tube le plus large est d'environ 2,5 cm. Une bobine d'induction refroidie par eau entoure le sommet de ce tube ; elle est alimentée par un générateur de fréquence radio capable de fournir une puissance de 0,5 à 2 kW à une fréquence de 27,12 ou 40,68 MHz. L'ionisation du flux d'argon est amorcée par la décharge d'une bobine Tesla. Les ions et les électrons résultants interagissent ensuite avec le champ magnétique variable (schématisé par la boucle H sur la figure 28-6) produit par la bobine d'induction I. Cette interaction contraint les ions et les électrons

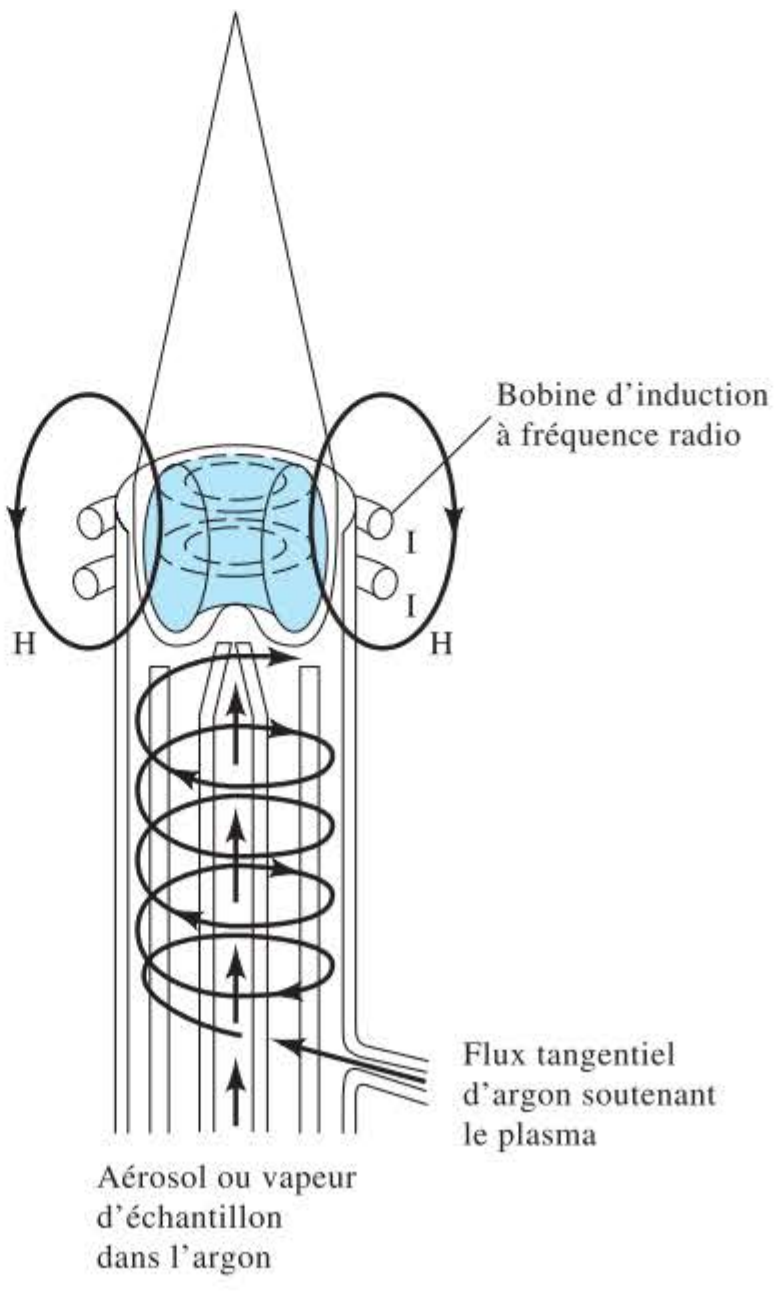


Figure 28-6 Source à plasma à couplage inductif. (D'après V. A. Fassel, *Science*, **1978**, *202*, 185. Reproduit avec autorisation de *AAAS*.)

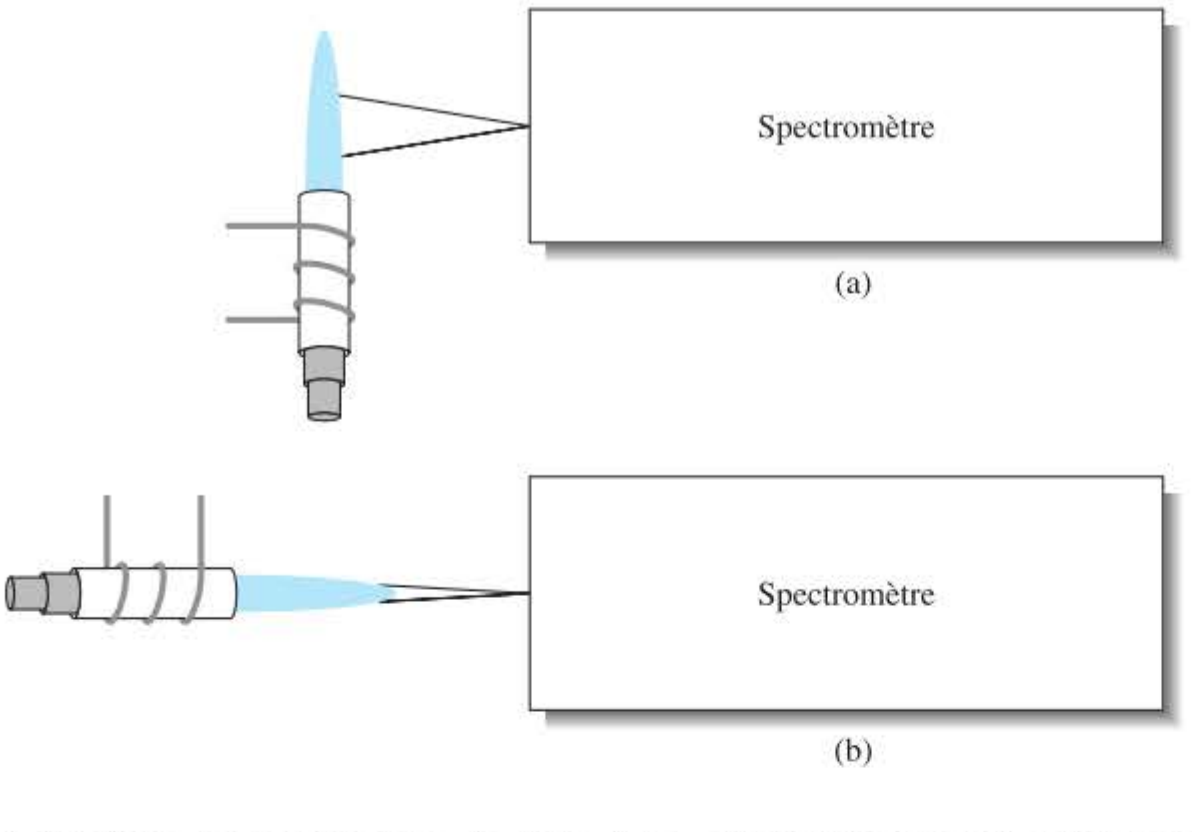


Figure 28-7 Géométries de visée pour sources ICP. (a) Géométrie radiale utilisée dans les spectromètres d'émission atomique ; (b) géométrie axiale utilisée dans les spectromètres de masse ICP et dans beaucoup de spectromètres d'émission atomique.

à décrire à l'intérieur de la bobine la trajectoire circulaire illustrée sur la figure. Un échauffement du plasma par effet Joule résulte de leur résistance à ce mouvement.

La température très élevée du plasma impose l'isolation thermique du cylindre en quartz extérieur, que l'on réalise en maintenant un flux tangentiel d'argon autour des parois du tube, comme l'indique la flèche en spirale de la figure 28-6. Ce flux tangentiel refroidit les parois internes du tube central et maintient l'axe du plasma.

La **figure 28-7a** montre une vue du plasma à angle droit, appelée **géométrie à visée radiale**. Les appareils ICP récents ont incorporé une **géométrie à visée axiale**, représentée sur la figure 28-7b, où la torche est tournée de 90°. La géométrie axiale était d'abord courante pour les torches utilisées comme sources d'ionisation pour la spectrométrie de masse (voir chapitre 29). Plus récemment, on a fourni des torches axiales pour la spectrométrie d'émission. En fait, plusieurs sociétés fabriquent des torches où l'on peut basculer de géométrie axiale à radiale en spectrométrie d'émission atomique. La géométrie radiale offre une meilleure stabilité et une meilleure précision, alors que la géométrie axiale s'utilise pour atteindre des limites de détection plus basses.

Au cours des années 1980, des torches à faible débit et faible puissance sont apparues sur le marché. En général, ces torches nécessitent un débit d'argon total inférieur à 10 L/min et une puissance de la source de fréquence radio inférieure à 800 W.

Introduction de l'échantillon. On peut introduire des échantillons dans l'ICP à l'aide d'un courant d'argon à environ 1 L/min dans le tube central en quartz. L'échantillon peut être un aérosol, une vapeur générée thermiquement ou une poudre finement divisée. Le dispositif le plus simple pour introduire l'échantillon est le nébuliseur concentrique en verre représenté sur la **figure 28-8**. L'échantillon est amené à la pointe par l'**effet Bernoulli**, par un processus de transport appelé **aspiration**. Le gaz à très grande vitesse disperse le liquide en gouttelettes de diverses tailles qui sont ensuite amenées dans le plasma.

Un autre type courant de nébuliseur est à flux transversal.* Dans ce cas, un gaz à très grande vitesse circule perpendiculairement à la pointe d'un capillaire, causant le même effet Bernoulli. Souvent, dans ce type de nébuliseur, une pompe péristaltique aspire le liquide à travers le capillaire. Il existe beaucoup d'autres types de nébuliseurs pour une nébulisation extrêmement efficace, pour nébuliser des échantillons contenant beaucoup de solides et pour produire des aérosols ultrafins.

Aspect et spectre du plasma. En général, le plasma présente un cœur opaque blanc brillant très intense, surmonté d'une extrémité en forme de flamme. Le cœur, qui s'étend sur quelques millimètres au-dessus du tube, produit un spectre continu superposé

*N.d.tr. : en anglais : *cross-flow*.

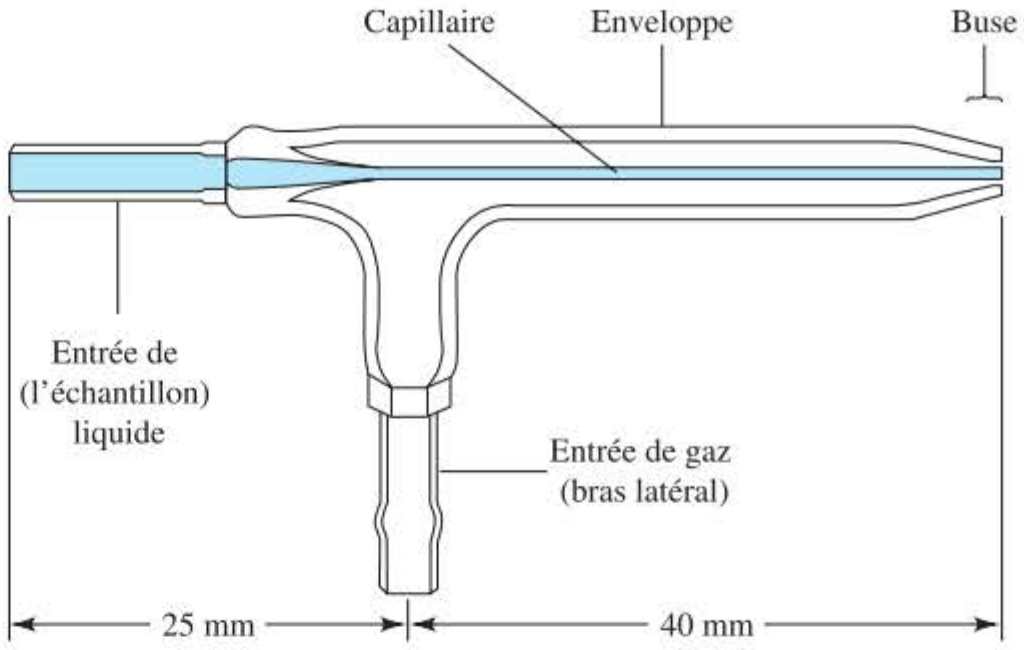


Figure 28-8 Le nébuliseur de Meinhard. Le gaz nébulisant passe à travers une ouverture concentrique au capillaire, ce qui cause une diminution de pression à son extrémité et l'aspiration de l'échantillon. Ce gaz à très grande vitesse disperse la solution en un brouillard de gouttelettes de diverses tailles. (Autorisation de *Meinhard-Elemental Scientific*.)

au spectre atomique de l'argon. Le fond continu résulte des réactions de recombinaison ion-électron et du **bremsstrahlung**, qui est un rayonnement continu produit quand des particules chargées sont ralenties ou stoppées.

Dans la zone située de 10 à 30 mm au-dessus du cœur, le fond continu s'estompe et le plasma devient légèrement transparent. Les observations spectrales se font généralement entre 15 et 20 mm au-dessus de la bobine d'induction, où la température peut atteindre 5000 à 6000 K. Dans cette zone, le rayonnement du bruit de fond contient essentiellement des raies de Ar, une bande d'émission de OH et quelques autres bandes moléculaires. Beaucoup de raies d'analyte les plus sensibles dans cette zone du plasma sont celles d'ions tels que Ca^+, Cd^+, Cr^+ et Mn^+. Au-dessus de cette deuxième zone, on peut observer une « flamme » où les températures sont semblables à celles d'une flamme ordinaire ($\approx$ 3000 K). On peut utiliser cette zone de température plus faible pour doser les éléments facilement excités comme les métaux alcalins.

Atomisation et ionisation de l'analyte. Avant d'atteindre la zone d'observation dans le plasma, les atomes d'analyte passent environ 2 ms dans une zone de température comprise entre 6000 et 8000 K. Les temps de séjour sont deux à trois fois plus longs et les températures beaucoup plus élevées que ceux atteints dans les flammes les plus chaudes (acétylène/protoxyde d'azote). Il en résulte une vaporisation du solvant quasi complète et une efficacité d'atomisation très élevée. C'est pourquoi il y a moins d'interférences chimiques en ICP que dans les flammes de combustion. Curieusement, les interférences dues à l'ionisation sont faibles, voire inexistantes, parce que l'ionisation de l'argon maintient dans le plasma une concentration en électrons élevée et sensiblement constante.

L'ICP présente plusieurs autres avantages par rapport aux flammes et autres sources à plasma. L'atomisation se produit dans un milieu chimiquement inerte, contrairement aux flammes où l'environnement est violent et hautement réactif. De plus, le profil de température du plasma est relativement uniforme. Le plasma a aussi un chemin optique relativement mince, ce qui minimise l'auto-absorption (voir paragraphe 28C-2). Il s'ensuit que les courbes d'étalonnage sont en général linéaires sur plusieurs puissances de dix de concentration. L'ionisation des éléments de l'analyte peut généralement être significative en ICP. Ceci a conduit à utiliser l'ICP comme source d'ionisation en spectrométrie de masse, comme on le voit dans le chapitre 29. Un inconvénient significatif de l'ICP est qu'il supporte mal les solvants organiques. Des dépôts de carbone se forment sur le tube de quartz, ce qui peut conduire à une contamination croisée et un encrassage.

Les sources de plasma à courant continu et autres

Des jets de plasma à courant continu ont été décrits pour la première fois vers 1920 et ont été systématiquement testés comme sources en spectroscopie d'émission. Au début des années 1970, on a proposé la première source à plasma à courant continu (DCP) commerciale. Cette source eut beaucoup de succès, surtout auprès des pédologues et des géochimistes pour les analyses multiéléments.

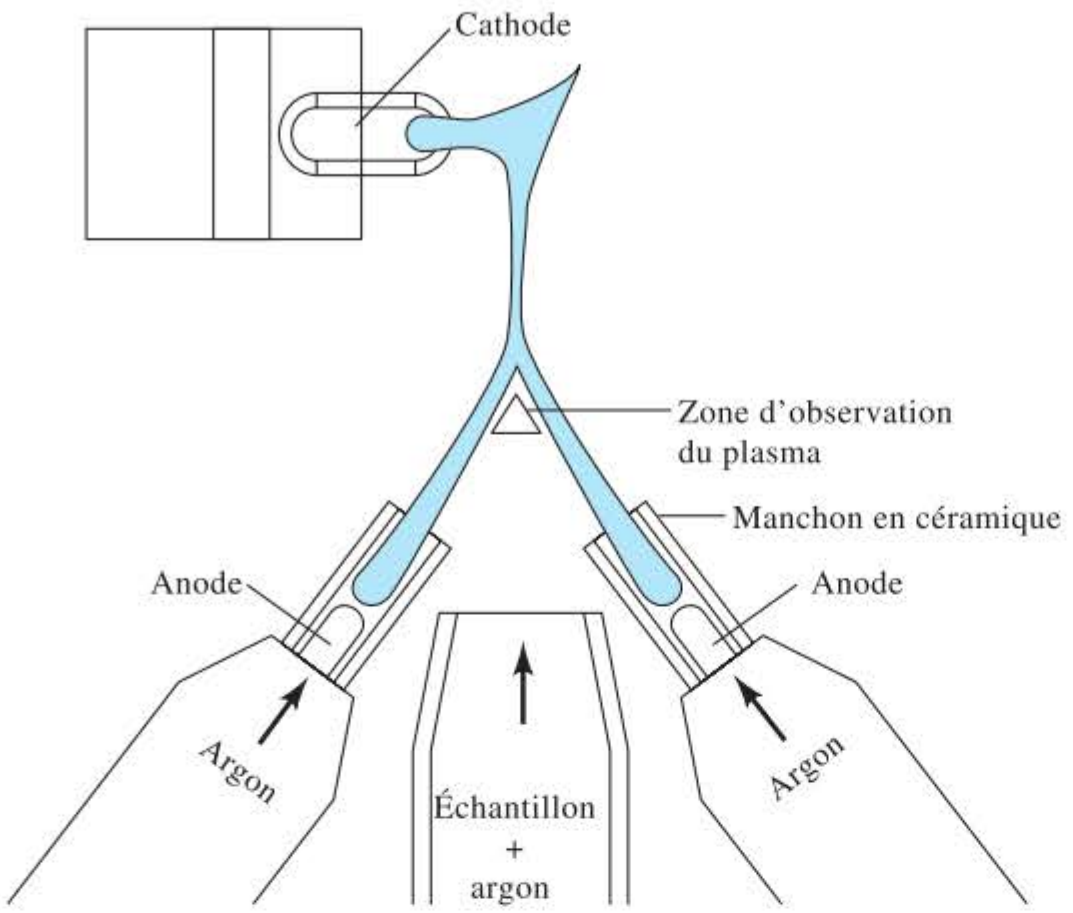


Figure 28-9 Schéma d'un jet de plasma à trois électrodes à courant continu. Deux plasmas à courant continu distincts ont une seule cathode commune. Le plasma global brûle en forme de Y renversé. On peut introduire l'échantillon sous forme d'aérosol à partir de l'aire comprise entre les deux anodes en graphite. L'observation d'émission dans la zone en dessous du cœur de plasma qui émet fortement évite une grande partie d'émission de fond du plasma.

La **figure 28-9** est un schéma d'une source à plasma à courant continu utilisée pour l'excitation de spectres d'émission. Cette source à jet de plasma est constituée de trois électrodes formant un Y renversé. Une anode en graphite est située dans chaque bras du Y et une cathode en tungstène est placée à sa base. L'argon circule des deux blocs anodiques vers la cathode. Le jet de plasma se forme quand on met momentanément la cathode en contact avec les anodes. L'argon s'ionise et le courant ainsi déclenché ($\approx$ 14 A) génère des ions supplémentaires qui alimentent indéfiniment le plasma. La température est supérieure à 8000 K dans le cœur de l'arc et d'environ 5000 K dans la zone d'observation. L'échantillon est aspiré dans la zone entre les deux bras du Y où il est atomisé et excité, et où son spectre est observé.

Les spectres obtenus avec le DCP comptent généralement moins de raies que ceux que fournit l'ICP, et ces raies proviennent surtout d'atomes plutôt que d'ions. La sensibilité atteinte avec le DCP semble inférieure d'une puissance de dix à celle associée à l'ICP. Les reproductibilités des deux systèmes sont semblables. Il faut nettement moins d'argon pour le plasma à courant continu et son alimentation auxiliaire est plus simple et moins coûteuse. Le DCP peut traiter des solutions organiques et des solutions aqueuses avec un taux élevé de solides mieux que l'ICP. Cependant, la volatilisation de l'échantillon est souvent incomplète avec le DCP, à cause du séjour très bref dans la zone à haute température. C'est pourquoi la zone d'observation optimale est très petite avec le DCP, et son optique doit être soigneusement alignée pour agrandir l'image de la source. De plus, les électrodes en graphite doivent être remplacées au bout de quelques heures alors que l'ICP ne nécessite que peu d'entretien.

28B-3 Les atomiseurs de flamme

Un atomiseur de flamme est constitué d'un nébuliseur pneumatique qui transforme la solution d'échantillon en un brouillard, ou un aérosol, qui est ensuite injecté dans un brûleur. On utilise le même type de nébuliseur en ICP et en atomiseur de flamme. Le nébuliseur concentrique est le plus courant. Dans la plupart des atomiseurs, le gaz à haute pression est l'oxydant, et l'aérosol contenant l'oxydant est ensuite mélangé au carburant.

Les brûleurs utilisés en spectroscopie de flamme sont le plus souvent des brûleurs à flux laminaire prémélangé. La **figure 28-10** représente un brûleur à flux laminaire commercial pour la spectroscopie d'absorption atomique qui emploie un nébuliseur à tubes concentriques. L'aérosol est envoyé dans une **chambre de mélange**, où il traverse une série de chicanes qui ne laissent passer que les gouttelettes les plus fines. Par conséquent, la plus grande partie de l'échantillon s'écoule au fond de la chambre de mélange

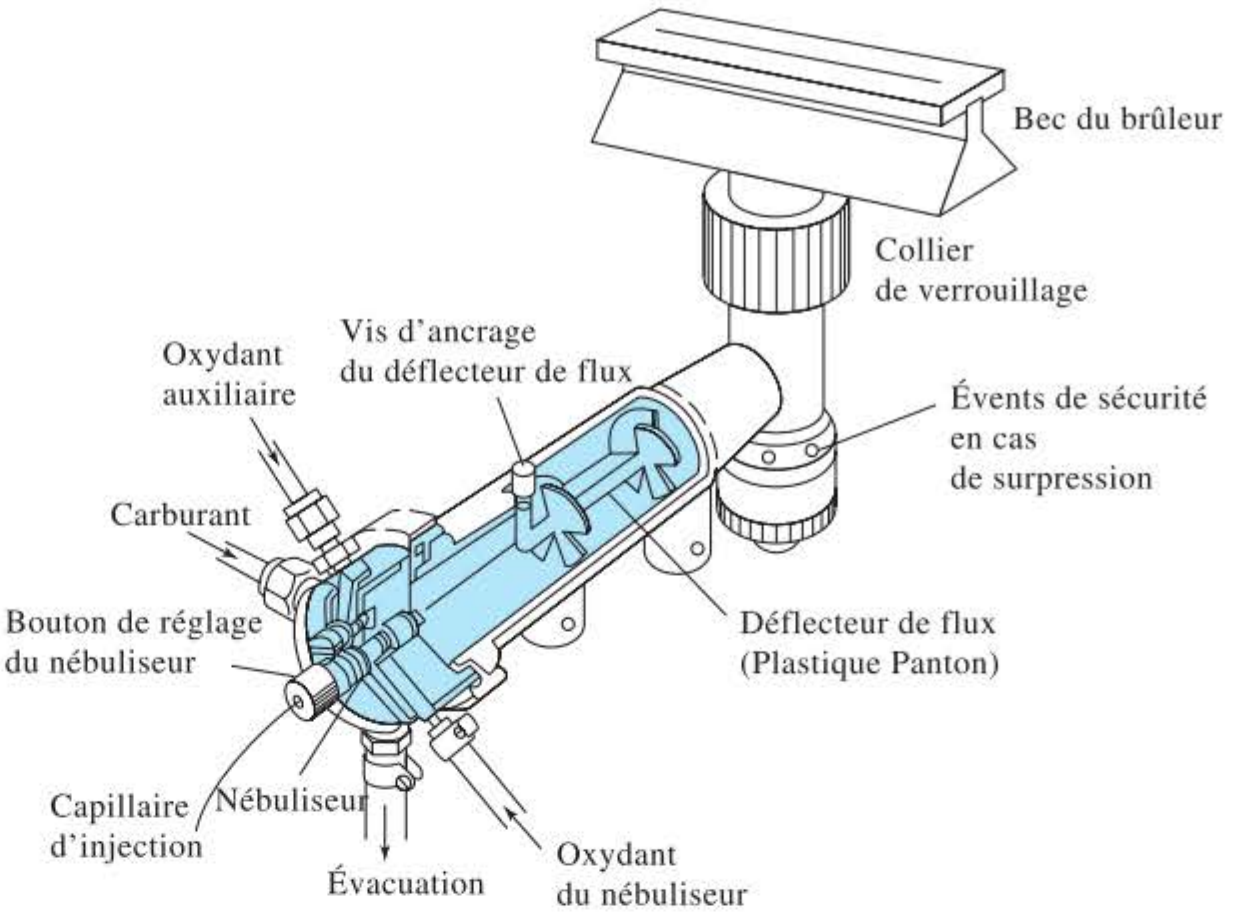


Figure 28-10 Un brûleur à flux laminaire utilisé en spectroscopie d'absorption atomique de flamme. (reproduit avec l'autorisation de *Perkin-Elmer Corporation*, Waltham, MA.)

et est évacuée. Les débits des solutions sont de l'ordre de 2 à 5 mL/min. L'aérosol d'échantillon est également mélangé au carburant et au gaz oxydant dans la chambre de mélange. L'aérosol, l'oxydant et le carburant sont ensuite brûlés dans un brûleur à fente qui donne une flamme large de 5 à 10 cm.

Les appareils d'absorption atomique récents utilisent presque exclusivement des brûleurs à flux laminaire. ›

Les brûleurs à flux laminaire du type montré sur la figure 28-10 produisent une flamme relativement stable et un trajet assez long. Ces propriétés améliorent la sensibilité de l'absorption atomique et la reproductibilité. La chambre de mélange de ce type de brûleur contient un mélange qui peut exploser par un retour de flamme si la vitesse d'écoulement est insuffisante. Notez que le brûleur de la figure 28-10 est équipé d'évents de sécurité pour parer à cette éventualité.

Propriétés des flammes

Lorsqu'un échantillon nébulisé est amené dans une flamme, le solvant des gouttelettes s'évapore dans la **zone de combustion primaire** qui est située juste au-dessus de l'extrémité du brûleur, comme le montre la **figure 28-11**. Les particules solides finement divisées qui en résultent sont amenées dans le centre de la flamme appelé le **cône intérieur**. C'est dans cette partie la plus chaude de la flamme que les particules sont vaporisées et transformées en atomes, en ions monoatomiques et en espèces

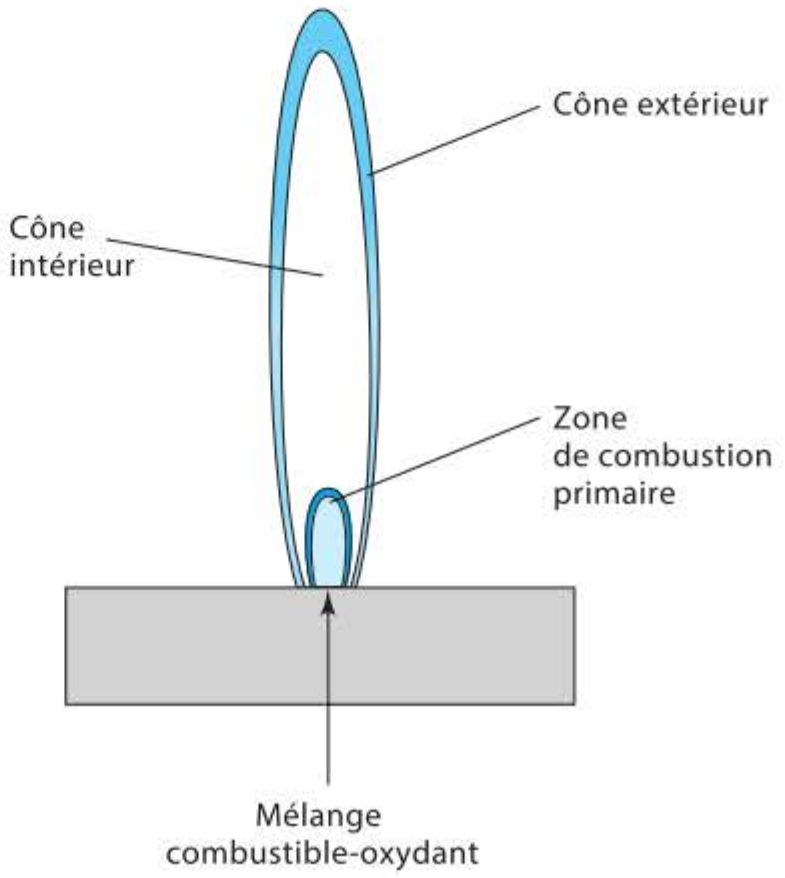


Figure 28-11 Structure d'une flamme.

moléculaires à l'état gazeux (voir figure 28-5). L'excitation des spectres d'émission atomique se produit également dans cette région. Enfin, les atomes, les molécules et les ions atteignent la partie externe de la flamme, ou **cône extérieur**, où une oxydation peut se produire avant que les produits d'atomisation se dispersent dans l'atmosphère. Comme le passage du mélange carburant/oxydant à travers la flamme est très bref, seule une fraction de l'échantillon subit l'ensemble de ces processus. En fait, une flamme n'est pas un atomiseur très efficace.

Types de flammes utilisés en spectroscopie atomique

Le **tableau 28-2** reprend les combustibles et les oxydants courants employés en spectroscopie de flamme et le domaine approximatif de températures obtenu pour chacun de ces mélanges. Notez qu'on obtient des températures de 1700 à 2400°C avec plusieurs combustibles lorsque l'air sert d'oxydant. À ces températures, seules les espèces facilement excitables, comme les métaux alcalins et alcalino-terreux, émettent des spectres d'émission utilisables. Pour les métaux lourds, qui sont moins facilement excités, il faut employer l'oxygène ou le protoxyde d'azote comme oxydant, ce qui permet d'atteindre des températures de 2500 à 3100°C avec des combustibles courants.

TABLEAU 28-2

Flammes utilisées en spectroscopie atomique

Combustible et comburant	Température/°C
*Gaz-air	1700 – 1900
*Gaz-O_2	2700 – 2800
H_2-air	2000 – 2100
H_2-O_2	2500 – 2700
†C_2H_2-air	2100 – 2400
†C_2H_2-O_2	3050 – 3150
†C_2H_2-N_2O	2600 – 2800

* Propane ou gaz naturel
† Acétylène

Influence de la température de flamme

Les spectres d'émission et d'absorption sont affectés d'une manière complexe par les variations de la température de flamme. Dans les deux cas, l'élévation de température fait augmenter la population totale d'atomes dans la flamme, et donc la sensibilité. Toutefois, pour certains éléments comme les métaux alcalins, cette augmentation de la population d'atomes est plus que compensée par la perte d'atomes par ionisation.

La température de flamme détermine en grande partie l'efficacité de l'atomisation, c'est-à-dire la fraction d'atomes d'analyte qui sont vaporisés et transformés en atomes et/ou en ions. La température de flamme détermine également la proportion d'atomes excités ou non dans une flamme. Par exemple, dans une flamme acétylène/air, le rapport entre les atomes de magnésium excités et non excités est estimé à environ 10^{-8}, alors que dans une flamme acétylène/oxygène, dont la température est plus élevée de quelque 700°C, ce rapport est d'environ 10^{-6}. Dès lors, le contrôle de température est très important dans les méthodes d'émission de flamme. Ainsi, une élévation de température de 10°C d'une flamme à 2500°C induit une augmentation de 3% du nombre d'atomes de sodium excités au niveau $3p$. Par contre, le nombre d'atomes à l'état fondamental, qui sont par ailleurs beaucoup plus nombreux, ne *diminue* que d'environ 0,002%. C'est pourquoi, à première vue, les méthodes d'émission, qui concernent la population des *atomes excités*, nécessitent un contrôle de la température de flamme beaucoup plus rigoureux que les méthodes d'absorption où la réponse dépend du nombre d'*atomes non excités*. Toutefois, en pratique, comme l'étape d'atomisation dépend de la température, les deux méthodes montrent les mêmes dépendances.

Le rapport entre les nombres d'atomes non excités et excités dans une flamme est de l'ordre de 10^3 à 10^{10} ou plus. Ceci suggère que les méthodes d'absorption ont des limites de détection plus basses que les méthodes d'émission. En fait, plusieurs autres paramètres affectent les limites de détection, et les deux méthodes sont plutôt complémentaires à ce point de vue, comme le montre le **tableau 28-3**.

Spectres d'absorption et d'émission de flammes

Lorsqu'un échantillon est atomisé dans une flamme, on peut obtenir des spectres d'émission et d'absorption atomiques et moléculaires. La figure 24-19 montre un spectre d'émission de flamme. Dans ce spectre, les émissions atomiques sont constituées de raies étroites, comme celles du sodium à environ 330 nm, du potassium vers 404 nm et du calcium à 423 nm. Les spectres atomiques sont donc appelés des **spectres de raies**. On y trouve également des bandes d'émission qui résultent de l'excitation d'espèces moléculaires telles que MgOH,

La largeur des pics d'émission atomique est d'environ 10^{-3} nm. On peut mesurer cette largeur avec un interféromètre.

TABLEAU 28-3

Comparaison des limites de détection de divers éléments par les méthodes d'absorption atomique de flamme et d'émission atomique de flamme*

Émission de flamme plus sensible	Sensibilités similaires	Absorption de flamme plus sensible
Al, Ba, Ca, Eu, Ga, Ho, In, K, La, Li, Lu, Na, Nd, Pr, Rb, Re, Ru, Sm, Sr, Tb, Tl, Tm, W, Yb	Cr, Cu, Dy, Er, Gd, Ge, Mn, Mo, Nb, Pd, Rh, Sc, Ta, Ti, V, Y, Zr	Ag, As, Au, B, Be, Bi, Cd, Co, Fe, Hg, Ir, Mg, Ni, Pb, Pt, Sb, Se, Si, Sn, Te, Zn

* Adapté avec l'autorisation de E. E. Pickett et S. R. Koirtyohann, *Anal. Chem.*, **1969**, *41*, 28A-42A. **DOI** : 10.1021/ac50159a003. *Copyright 1969 American Chemical Society*.

MgO, CaOH et OH. Ces bandes se forment lorsque des transitions vibrationnelles se superposent aux transitions électroniques pour donner naissance à de nombreuses raies accolées qui ne sont que très partiellement résolues par le spectromètre. C'est pourquoi les spectres moléculaires sont souvent appelés des **spectres de bandes**.

On enregistre rarement les spectres d'absorption atomique à cause de la nécessité d'utiliser un spectromètre ou un interféromètre à haute résolution. Un spectre d'absorption à haute résolution a la même allure générale que la figure 24-19, avec à la fois des composantes d'absorption atomique et moléculaire. Dans ce cas, l'ordonnée est l'absorbance plutôt que la puissance relative.

Ionisation dans les flammes

Puisque tous les éléments s'ionisent dans une certaine mesure dans une flamme, un milieu à très haute température contient un mélange d'atomes, d'ions et d'électrons. Par exemple, lorsqu'un échantillon contenant du baryum est atomisé, l'équilibre

L'ionisation d'une espèce atomique dans une flamme est un processus à l'équilibre qui peut être traité par la loi d'action de masse.

$$Ba \rightleftharpoons Ba^+ + e^-$$

s'établit dans le cône intérieur de la flamme. La position de cet équilibre dépend de la température de la flamme, de la concentration totale en baryum, ainsi que de la concentration des électrons produits par l'ionisation de *tous les éléments* présents dans l'échantillon. À la température des flammes les plus chaudes (>3000 K), près de la moitié du baryum est présent sous forme ionique. Comme les spectres d'émission et d'absorption de Ba et de Ba^+ sont totalement différents, on observe deux spectres du baryum, celui de l'atome et celui de son ion. La température de flamme joue de nouveau un rôle important en déterminant la fraction d'analyte ionisé.

Le spectre d'un atome est totalement différent du spectre de ses ions.

28B-4 Les atomiseurs électrothermiques

Les atomiseurs électrothermiques, qui sont apparus sur le marché au début des années 1970, accroissent généralement la sensibilité, parce que la totalité de l'échantillon est atomisée en un temps très court et que le séjour moyen des atomes dans le trajet optique est d'au moins une seconde.[3] De plus, on introduit les échantillons dans le volume confiné d'un four, et donc, ils ne sont pas dilués autant que dans un plasma ou une flamme. On utilise surtout les atomiseurs électrothermiques en absorption atomique et en fluorescence atomique, mais pas tellement en émission. Toutefois, on les utilise pour vaporiser les échantillons en spectroscopie d'émission plasma à couplage inductif.

Dans un atomiseur électrothermique, on dépose d'abord quelques microlitres d'échantillon dans le four à l'aide d'une seringue ou d'un autoéchantillonneur. Ensuite, on programme plusieurs étapes de chauffage, successivement le **séchage**, la **calcination**

[3] Pour une discussion détaillée des atomiseurs électrothermiques, voir L. H. J. Lajunen et P. Peramaki, *Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emission, 2e* éd., chap. 3, Cambridge, Royal Society of Chemistry, 2004 ; B. E. Erikson, *Anal. Chem.*, **2000**, *72*, 543A ; *Electrothermal Atomization for Analytical Atomic Spectrometry*, K. W. Jackson, éd., New York : Wiley, 1999 ; D. J. Butcher et J. Sneddon, *A Practical Guide to Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry*. New York : Wiley, 1998 ; C. W. Fuller, *Electrothermal Atomization for Atomic Absorption Spectroscopy*, London : Chemical Society, 1977.

et l'**atomisation**. Pendant le séchage, l'échantillon est évaporé à température relativement basse, généralement 110°C. On augmente ensuite la température jusqu'à 300 à 1200°C, et la matière organique est calcinée ou transformée en H_2O et CO_2. Après la calcination, on augmente rapidement la température jusqu'à 2000 à 3000°C, ce qui cause la vaporisation et l'atomisation de l'échantillon. L'atomisation prend de quelques millisecondes à quelques secondes. L'absorbance ou la fluorescence des particules atomisées est mesurée dans la zone qui est immédiatement au-dessus de la surface chauffée avant que la vapeur ne s'échappe du four.

Modèles d'atomiseurs

Les atomiseurs électrothermiques commerciaux, dont on voit une vue en coupe sur la **figure 28-12a**, sont des petits fours tubulaires chauffés électriquement. L'atomisation s'effectue dans un tube cylindrique en graphite ouvert aux deux extrémités et muni d'un orifice central par où l'on introduit l'échantillon. Le tube mesure environ 5 cm de long et a un diamètre intérieur légèrement inférieur à 1 cm. Le tube interchangeable de graphite s'adapte à deux contacts électriques cylindriques en graphite situés à ses deux extrémités. Ces contacts sont maintenus en place par des pièces métalliques refroidies par une circulation d'eau. Un courant extérieur de gaz inerte enrobe le tube et empêche sa calcination dans l'air. Un second courant intérieur pénètre par les deux extrémités du tube et sort par l'ouverture centrale. Ce courant sert non seulement à chasser l'air mais aussi à évacuer les vapeurs produites par la matrice de l'échantillon pendant les deux premières étapes du chauffage.

La figure 28-12b représente la plate-forme de L'vov qui est souvent utilisée dans les fours à graphite. La plate-forme, également en graphite, est située en dessous de l'orifice d'introduction de l'échantillon. L'échantillon est évaporé et calciné sur cette plate-forme. Toutefois, lors de l'élévation brutale de la température, l'atomisation est retardée car l'échantillon n'est plus en contact direct avec la paroi du four. Par conséquent, l'atomisation se produit dans un milieu où la température ne s'élève pas aussi rapidement que dans les autres atomiseurs, ce qui permet d'améliorer la reproductibilité.

On trouve dans le commerce plusieurs autres modèles d'atomiseurs électrothermiques.

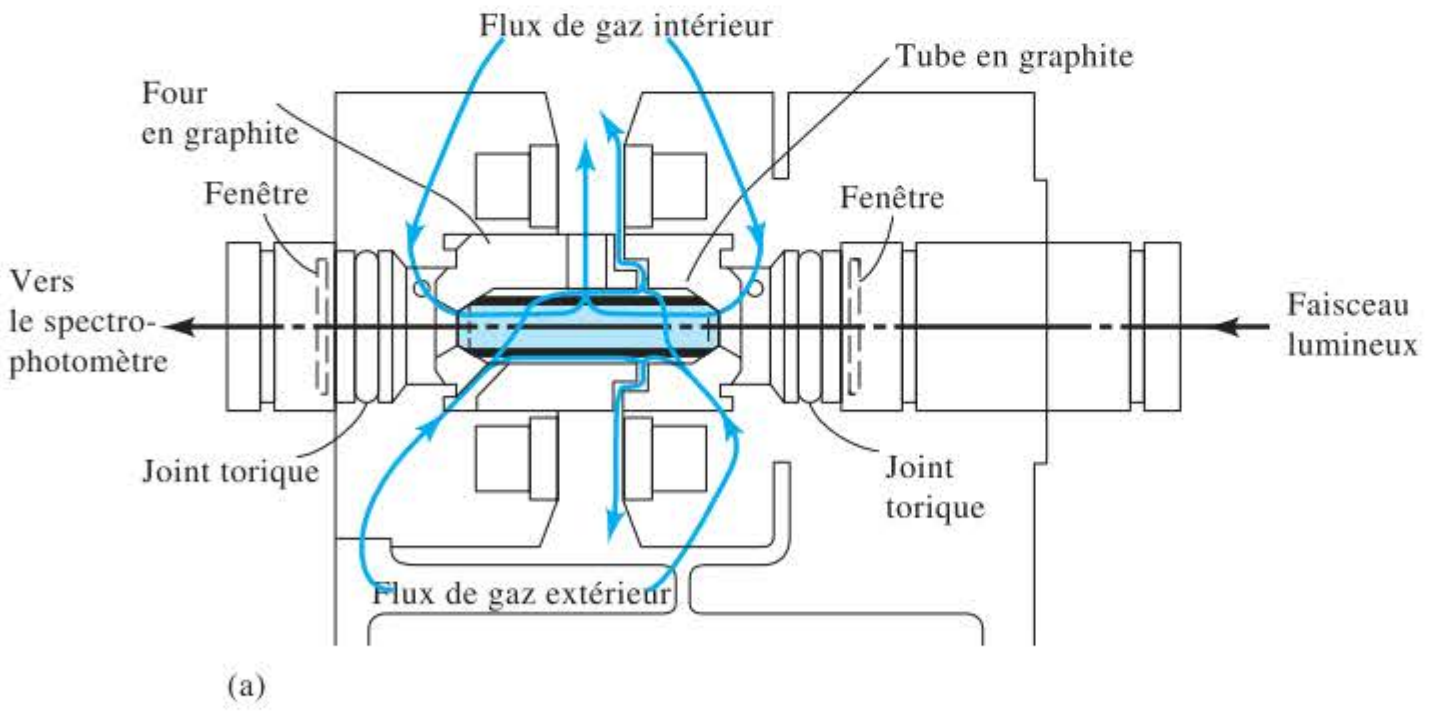


Figure 28-12 (a) Vue en coupe d'un atomiseur à four en graphite. (b) La plate-forme de L'vov et sa position dans le four en graphite. (a) Reproduit avec autorisation de Perkin-Elmer Corp., Waltham, MA ; (b) Reproduit avec autorisation d'après W. Slavin, *Anal. Chem.*, **1982**, *54*, 685A. **DOI** : 10.1021/ac00243a001. Copyright 1982 *American Chemical Society*.

Signaux de sortie

En absorption atomique électrothermique, les signaux de sortie sont transitoires, contrairement aux signaux stationnaires que l'on voit en atomisation de flamme. L'étape d'atomisation produit un panache de vapeur atomique qui ne dure que quelques secondes, et la vapeur s'échappe par diffusion et par d'autres processus. Le signal d'absorption transitoire produit par le panache de vapeur doit être détecté et enregistré rapidement par un système d'acquisition de données approprié.

28B-5 Autres atomiseurs

On a utilisé beaucoup d'autres systèmes d'atomisation en spectroscopie atomique. Les décharges gazeuses à basse pression ont été testées comme sources d'émission atomique. La **décharge luminescente*** se forme entre deux électrodes planes dans un tube en verre cylindrique rempli d'un gaz à une pression de quelques torrs. On a utilisé des lasers surpuissants pour vaporiser des échantillons et provoquer des **décharges induites par laser***. Dans cette dernière technique, la décharge diélectrique d'un gaz se produit au point focal du laser. Un spectromètre à plasma induit par laser fait partie du *Mars Science Laboratory* embarqué sur le robot *Curiosity* qui est arrivé sur Mars le 6 août 2012.

Un **diélectrique** est un matériau qui ne conduit pas l'électricité. Si on lui applique une haute tension ou le rayonnement d'un laser très puissant, un gaz peut être décomposé en ions et électrons, un phénomène connu sous le nom de **décharge diélectrique**.

Dans les premiers jours de la spectroscopie atomique, on employait couramment des arcs à courant continu et alternatif ainsi que des étincelles à haute tension pour l'excitation en émission atomique. Ces sources ont été quasi totalement remplacées par l'ICP.

28C SPECTROMÉTRIE D'ÉMISSION ATOMIQUE

La spectroscopie d'émission atomique est largement utilisée en analyse élémentaire. Actuellement, l'ICP est la source la plus courante en spectrométrie d'émission, bien que l'on emploie encore le DCP et les flammes dans certains cas.

28C-1 Appareillage

La **figure 28-13** montre le schéma d'un spectromètre d'émission ICP. L'émission atomique ou ionique du plasma est décomposée en ses diverses longueurs d'onde par le dispositif d'isolation des longueurs d'onde. On peut effectuer cette séparation dans un **monochromateur**, un **polychromateur** ou un **spectrographe**. Le monochromateur isole une longueur d'onde à la fois sur une seule fente de sortie, alors qu'un polychromateur

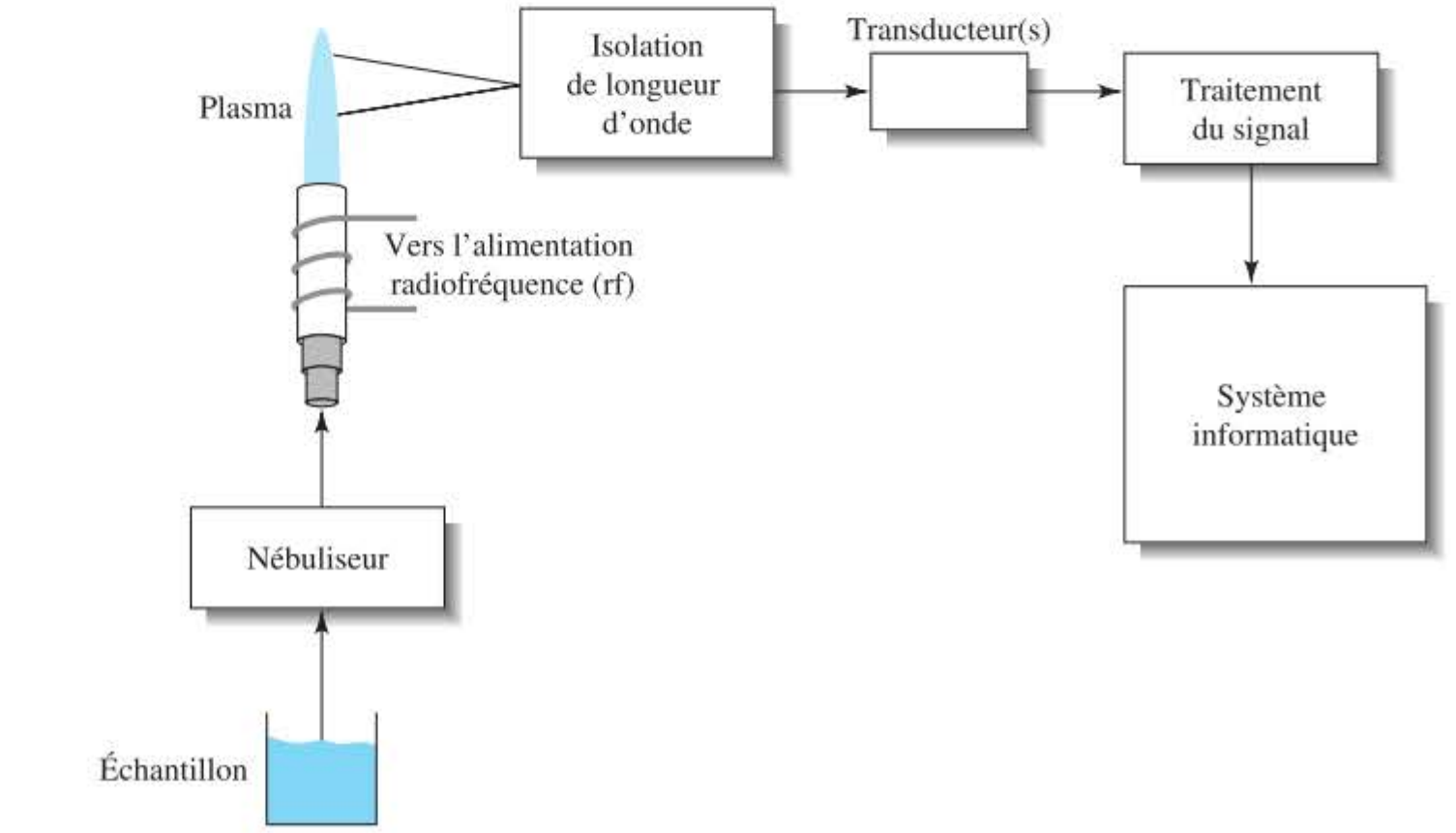


Figure 28-13 Schéma d'un spectromètre d'émission atomique ICP.

*N.d.tr. : en anglais : *glow discharge*.
*N.d.tr. : en anglais : *laser-induced breakdown spectrometer(LIBS)*.

isole plusieurs longueurs d'onde simultanément sur plusieurs fentes de sortie. Le spectrographe est muni d'une large ouverture pour permettre la sortie d'une gamme de longueurs d'onde. Le rayonnement isolé est converti en signal électrique par un seul transducteur, plusieurs transducteurs ou une barrette de détecteurs. Les signaux électriques sont ensuite traités et entrés dans le système informatique.

Les spectromètres à émission de flamme et les spectromètres à émission DCP suivent le même schéma, à l'exception d'une flamme ou d'un DCP qui remplace l'ICP de la figure 28-13. Les spectromètres de flamme isolent souvent une seule longueur d'onde, alors que les spectromètres DCP peuvent isoler plusieurs longueurs d'onde avec un polychromateur.

Isolation des longueurs d'onde

On utilise souvent la spectrométrie d'émission pour les dosages multiéléments. Il y a deux types d'appareils employés à cette fin. Le **spectromètre séquentiel** utilise un monochromateur et balaie successivement différentes raies d'émission. En général, les longueurs d'onde sont sélectionnées par l'utilisateur via un programme informatique et le monochromateur glisse rapidement d'une longueur d'onde à la suivante. Sinon, des monochromateurs peuvent balayer une série de longueurs d'onde. Les vrais **spectromètres simultanés** utilisent des polychromateurs ou des spectrographes. Le **spectromètre à lecture directe** emploie un polychromateur avec 64 détecteurs situés dans le plan focal de la fente de sortie. Quelques spectromètres récents utilisent des spectrographes et une ou plusieurs barrettes de détecteurs pour contrôler simultanément plusieurs longueurs d'onde. Certains peuvent même combiner les fonctions de balayage et de spectrographe pour amener divers domaines de longueurs d'onde à une barrette de détecteurs. Dans ces spectromètres, les systèmes de dispersion peuvent être des réseaux, des combinaisons réseau/prisme ou des réseaux à échelette. Les appareils simultanés sont plus onéreux que les systèmes séquentiels.

Pour le dosage courant par émission de flamme des métaux alcalins et alcalino-terreux, un simple photomètre à filtre est souvent suffisant. On emploie une flamme à basse température pour empêcher l'excitation de la plupart des autres métaux. Par conséquent, les spectres sont simples et on peut utiliser des filtres interférentiels pour isoler les raies d'émission choisies. L'émission de flamme était généralement utilisée en laboratoire clinique pour doser le sodium et le potassium, mais a été souvent remplacée par les méthodes qui utilisent des électrodes à membrane sélective (voir paragraphe 21D).

Les transducteurs de rayonnement

Les appareils à simple longueur d'onde, comme les spectromètres à lecture directe, utilisent souvent des photomultiplicateurs. Le dispositif à couplage de charge (CCD) est devenu d'emploi très courant comme la barrette de détection pour des spectromètres simultanés et parfois séquentiels. Avec plus de 1 million de pixels, ces dispositifs permettent de couvrir un large domaine de longueurs d'onde. Un appareil commercial utilise un détecteur à couplage de charge à barrette segmentée de manière à contrôler simultanément plus d'un domaine de longueurs d'onde.

Les systèmes informatiques et les logiciels

Les spectromètres commerciaux sont munis d'ordinateurs et de logiciels puissants. La plupart des systèmes d'émission ICP ont des logiciels qui peuvent aider au choix de la longueur d'onde, à l'étalonnage, à la correction du bruit de fond, à la correction interélément, à la déconvolution spectrale, à l'étalonnage des additions connues, au contrôle de qualité et la rédaction d'un rapport.

28C-2 Origine de la non linéarité en spectroscopie d'émission atomique

En spectroscopie d'émission atomique, les résultats quantitatifs se basent généralement sur la méthode des étalons externes (voir paragraphe 8D-2). Pour de nombreuses raisons,

il est préférable que les courbes d'étalonnage soient linéaires ou suivent une relation connue. À haute concentration, la principale cause de non linéarité quand on emploie les transitions de résonance est l'**auto-absorption**. Même à haute concentration, la majorité des atomes d'analyte sont dans l'état fondamental, avec seulement une petite fraction à l'état excité. Quand les atomes excités d'analyte émettent un rayonnement, les photons émis peuvent être absorbés par les atomes d'analyte à l'état fondamental, puisque ceux-ci ont exactement les niveaux d'énergie qui leur permettent d'absorber. Dans des milieux où la température n'est pas homogène, les raies de résonance peuvent être fortement élargies et peuvent même présenter au centre un creux dû à un phénomène appelé **auto-inversion**. En émission de flamme, l'auto-absorption s'observe généralement pour des concentrations de solutions entre 10 et 100 µg/L. Dans les plasmas, l'auto-absorption ne s'observe pas jusqu'à des concentrations plus élevées parce que le trajet optique pour l'absorption est plus court dans le plasma que dans la flamme.

À faible concentration, l'ionisation de l'analyte peut causer la non linéarité des courbes d'étalonnage quand on utilise des raies atomiques. Avec des sources ICP et DCP, les concentrations élevées en électrons dans le plasma ont tendance à agir comme un tampon contre l'importance de l'ionisation de l'analyte avec la concentration. Si on utilise les raies d'émission ionique avec l'ICP, il y a peu de non-linéarité due à une ionisation supplémentaire car il est plus difficile d'enlever le second électron que le premier. Des modifications des caractéristiques de l'atomiseur (vitesse d'écoulement, température et efficacité) avec la concentration peuvent aussi être cause de non linéarité.

Les méthodes d'émission de flamme sont souvent linéaires sur deux ou trois puissances de dix en concentration. Les sources ICP et DCP peuvent présenter de très grands domaines linéaires, souvent sur quatre ou cinq puissances de dix en concentration.

28C-3 Interférences en spectroscopie d'émission atomique de flamme et à plasma

Beaucoup d'interférences sont similaires en émission atomique de flamme et à plasma. Toutefois, quelques techniques sont sujettes à certaines interférences et pas à d'autres. En pratique, on divise les effets d'interférences en interférences de blanc et interférences d'analyte.

Les interférences de blanc

Les **interférences spectrales** sont des exemples d'interférences de blanc. Elles produisent un effet indépendant de la concentration de l'analyte.

Une **interférence de blanc**, ou **additive**, produit un effet indépendant de la concentration de l'analyte. On pourrait réduire ou éliminer cet effet en préparant un blanc parfait et en l'analysant dans les mêmes conditions. L'**interférence spectrale** en est un exemple. En spectroscopie d'émission, une interférence de blanc est produite par tout élément, autre que l'analyte, qui émet dans la bande passante du système de détection des longueurs d'onde ou qui est à l'origine d'une lumière diffuse dans la bande passante.

L'effet de l'émission de Na à 285,28 nm sur le dosage de Mg à 285,21 nm est un exemple d'interférence de blanc. Avec un spectromètre à résolution moyenne, tout sodium présent dans l'échantillon cause une augmentation de la valeur en magnésium à moins de soustraire un blanc contenant la quantité exacte de sodium. En principe, on peut réduire cette interférence de raie en améliorant la résolution du spectromètre, mais en pratique, on a rarement la possibilité d'améliorer la résolution d'un spectromètre. Dans les spectromètres multiéléments, on peut utiliser des mesures à plusieurs longueurs d'onde pour déterminer les facteurs de correction à appliquer pour une espèce interférente. Ces corrections multiéléments sont courantes dans les spectromètres ICP récents contrôlés par ordinateur.

L'émission de bandes moléculaires peut aussi causer une interférence de blanc. Ceci est surtout gênant en spectrométrie de flamme, où la température plus basse et l'atmosphère réactive produisent plus d'espèces moléculaires. Par exemple, une concentration

élevée en Ca dans un échantillon peut conduire à une bande d'émission de CaOH qui peut occasionner une interférence de blanc si elle se produit à la longueur d'onde de l'analyte. Habituellement, l'amélioration de la résolution du spectromètre ne réduit pas l'émission de bande puisque les raies étroites de l'analyte se superposent à la large bande d'émission moléculaire. En général, on compense le rayonnement de bruit de fond de la flamme ou du plasma en effectuant des mesures sur une solution de blanc.

Les interférences d'analyte

Les **interférences d'analyte**, ou **multiplicatives**, modifient la valeur même du signal de l'anayte. Elles ne sont généralement pas de nature spectrale mais plutôt physique ou chimique.

Les interférences chimiques, physiques et d'ionisation sont des exemples d'**interférences d'analyte**. Elles modifient la valeur même du signal de l'anayte.

Les interférences physiques peuvent altérer l'aspiration, la nébulisation, la vaporisation et la volatilisation. Par exemple, les substances présentes dans l'échantillon qui modifient la viscosité de la solution peuvent altérer la vitesse d'écoulement et l'efficacité de nébulisation. Les constituants combustibles, comme les solvants organiques, peuvent modifier la température de l'atomiseur et donc affecter indirectement l'efficacité d'atomisation.

Les interférences chimiques sont généralement spécifiques à certains analytes. Elles se produisent lors de la conversion de particules solides ou fondues (après vaporisation du solvant) en atomes ou en ions monoatomiques libres. Les constituants qui influencent la volatilisation des particules d'analyte causent ce qu'on appelle les **interférences de volatilisation du soluté**. Par exemple, dans certaines flammes, la présence de phosphate dans l'échantillon peut modifier la concentration atomique en calcium dans la flamme à cause de la formation de complexes relativement peu volatils. On peut parfois éliminer ou réduire ces effets en augmentant la température. On peut aussi utiliser des **complexants**, c'est-à-dire des espèces qui réagissent préférentiellement avec l'interférant et empêchent son interaction avec l'analyte. Par exemple, l'addition d'un excès d'ions strontium ou lanthane minimise l'interférence du phosphate dans le dosage du calcium, car le phosphate forme avec ces cations des composés plus stables qu'avec Ca et libère l'analyte.

Les **complexants** sont des cations qui réagissent sélectivement avec certains anions et empêchent qu'ils interfèrent lors du dosage d'un analyte cationique.

Des **agents protecteurs** réduisent l'interférence en formant préférentiellement avec l'analyte des espèces stables, mais volatiles. Trois réactifs courants sont l'EDTA, l'hydroxy-8-quinoléine et l'APDC* (sel d'ammonium de l'acide pyrrolidinodithiocarboxylique-1). Ainsi, on a montré que l'addition d'EDTA minimise ou élimine les interférences du silicate, du phosphate et du sulfate dans le dosage du calcium.

Les **agents protecteurs** sont des cations qui forment avec l'analyte des complexes volatils stables afin de réduire les interférences.

Des substances qui modifient l'ionisation de l'analyte causent aussi des **interférences d'ionisation**. La présence d'un élément facilement ionisable, comme K, peut réduire le degré d'ionisation d'un élément moins facilement ionisable, comme Ca. Dans les flammes, cet effet peut devenir assez important à moins d'ajouter à l'échantillon des quantités appréciables d'un élément facilement ionisable. Ces **tampons d'ionisation** contiennent des éléments tels que K, Na, Li, Cs ou Rb. Lorsqu'ils sont ionisés dans la flamme, ces éléments libèrent des électrons, ce qui déplace l'équilibre d'ionisation de l'analyte vers les atomes neutres.

Un **tampon d'ionisation** est une espèce facilement ionisable qui réduit l'ionisation d'un analyte en élevant la concentration des électrons dans la flamme.

28C-4 Applications

L'ICP est devenue la principale source utilisée en spectroscopie d'émission. Son succès découle de la stabilité élevée, du faible bruit, du fond continu peu intense et du peu d'interférences. Toutefois, l'ICP coûte relativement cher à l'achat et à l'usage. De plus, ses utilisateurs doivent suivre une formation approfondie pour utiliser et entretenir cet appareillage. Cependant, ce programme est sensiblement allégé avec les systèmes informatisés récents équipés d'un logiciel sophistiqué.

*N.d.tr. : en anglais : *Ammonium Pyrrolidine DithioCarbonate*.

L'ICP s'utilise largement pour doser des traces de métaux dans les échantillons environnementaux comme l'eau potable, les eaux usées et les eaux de captage. On l'emploie aussi pour doser des traces de métaux dans les produits pétroliers, les denrées alimentaires, les échantillons géologiques et les matériaux biologiques. L'ICP est particulièrement utilisé dans le contrôle de qualité en industrie. Le DCP occupe un créneau significatif dans le dosage des traces de métaux dans les échantillons pédologiques et géologiques. On utilise encore l'émission de flamme pour doser Na et K dans certains laboratoires cliniques.

Les dosages multiéléments simultanés utilisant des sources à plasma sont de plus en plus populaires. Ces dosages permettent d'établir des corrélations et de tirer des conclusions qui étaient impossibles avec les dosages d'un seul élément. Par exemple, les dosages des traces de métaux peuvent servir à déterminer l'origine de produits pétroliers trouvés dans des rejets pétroliers ou à identifier des sources de pollution.

28D SPECTROMÉTRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE

La spectroscopie d'absorption atomique de flamme (SAA) est actuellement la plus utilisée des méthodes du tableau 28-1 à cause de sa simplicité, de son efficacité et de son coût relativement faible. Cette technique a été introduite en 1955 par Walsh en Australie et par Alkemade et Milatz aux Pays-Bas.[4] Le premier spectromètre d'absorption atomique commercial est sorti en 1959 et l'utilisation de cette technique s'est ensuite développée de manière exponentielle. Les méthodes d'absorption atomique n'étaient pas fort utilisées antérieurement à cause des problèmes liés à l'extrême étroitesse des raies, comme on en discute dans le paragraphe 28A-4 (voir planche en couleur 17 pour le spectre solaire et quelques raies d'absorption atomiques).

28D-1 Effet de la largeur des raies en absorption atomique

Les pics d'absorption atomiques sont beaucoup plus étroits que les bandes passantes de la plupart des monochromateurs.

Aucun monochromateur classique n'est capable de fournir une bande de rayonnement aussi étroite qu'une raie d'absorption atomique (0,002 à 0,005 nm). Par conséquent, l'utilisation d'un rayonnement isolé par un monochromateur à partir d'une source continue cause inévitablement des écarts à la loi de Beer (voir la discussion sur les écarts dus à l'appareillage dans le paragraphe 24C-3). De plus, comme la fraction de rayonnement absorbé est faible, le transducteur reçoit un signal qui n'est que légèrement atténué (c'est-à-dire $P \rightarrow P_0$) et la sensibilité de la mesure s'en trouve limitée. Cet effet est illustré par la courbe inférieure de la figure 24-17 (page 673).

Le problème créé par l'étroitesse des pics d'absorption a été résolu en utilisant une source qui émet une *raie de même longueur d'onde* que celle qui a été choisie pour les mesures d'absorption, mais *plus étroite*. Par exemple, on choisit une lampe à vapeur de mercure comme source de rayonnement externe pour le dosage du mercure. Les atomes de mercure gazeux excités électriquement dans cette lampe reviennent à l'état fondamental en *émettant* un rayonnement aux longueurs d'onde identiques à celles qui sont *absorbées* dans la flamme par les atomes de mercure de l'analyte. Puisque la température et la pression de la lampe sont inférieures à celles de la flamme, l'élargissement des raies d'émission du mercure de la lampe dû à l'effet Doppler et à la pression est inférieur à celui des raies d'absorption de l'analyte dans la flamme. C'est pourquoi la bande passante des raies émises par la lampe est nettement plus étroite que celle des pics d'absorption de l'analyte dans la flamme.

---

[4] A. Walsh, *Spectrochim. Acta*, **1955**, *7*, 108, **DOI** : 10.1016/0371-1951(55)80012-6 ; C. Th. J. Alkemade et J. M. W. Milatz, *J. Opt. Soc. Am.*, **1955**, *45*, 583.

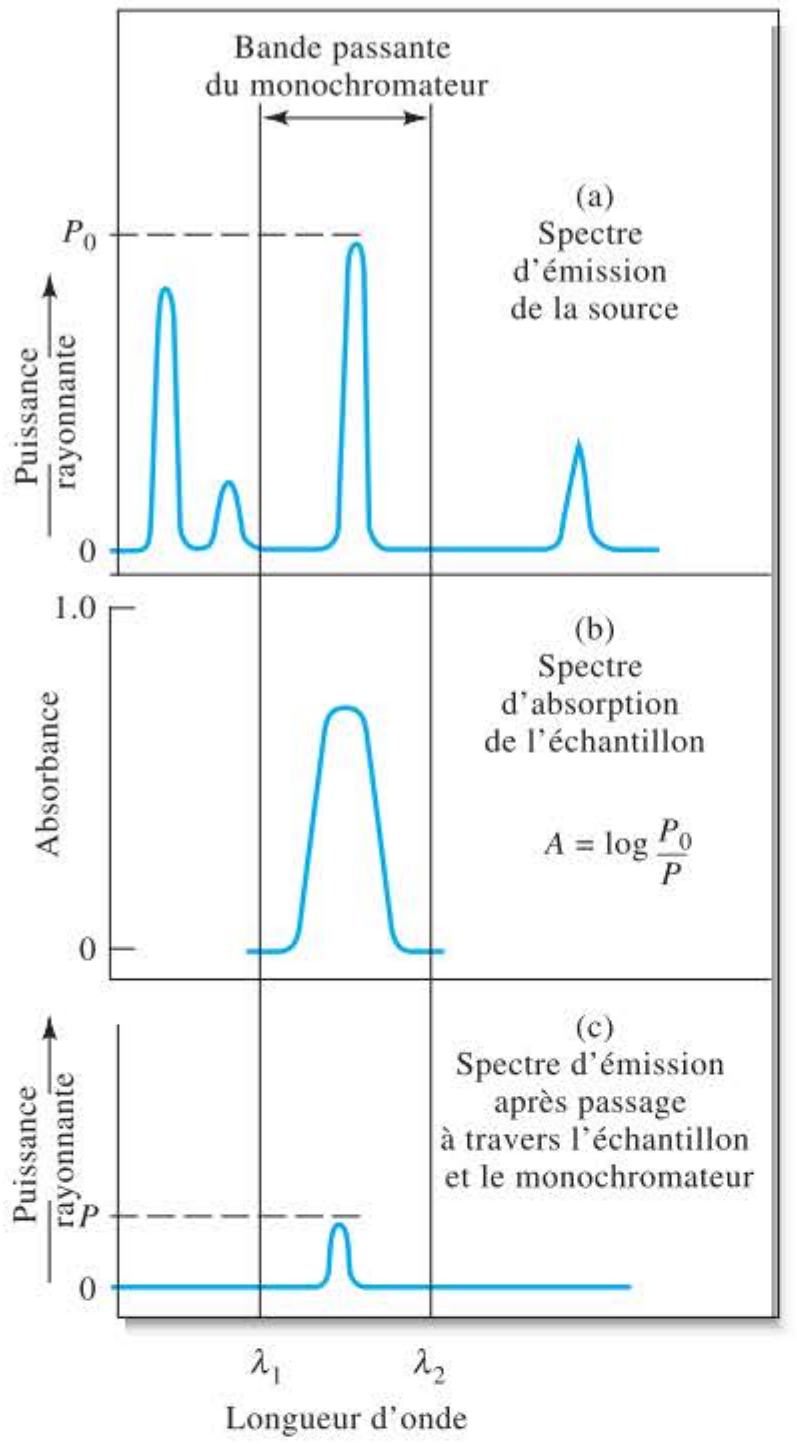


Figure 28-14 Absorption atomique d'une raie étroite émise par une source. Les raies de la source en (a) sont très étroites. Une raie est isolée par un monochromateur. La raie est absorbée par la raie d'absorption plus large de l'analyte dans la flamme (b) résultant de l'atténuation (c) de la source de rayonnement. Puisque la plus grande partie du rayonnement de la source se produit au maximum de la raie d'absorption, la loi de Beer est respectée.

La **figure 28-14** illustre la stratégie généralement utilisée pour mesurer les absorbances dans les méthodes d'absorption atomique. La figure 28-14a montre quatre raies étroites *émises* par une source de spectroscopie atomique et la sélection d'une de ces raies par un filtre ou un monochromateur. La figure 28-14b montre le *spectre d'absorption* de flamme de l'analyte entre les longueurs d'onde λ_1 et λ_2. Notez que la raie d'absorption dans la flamme est nettement plus large que le pic d'émission de la lampe. Comme le montre la figure 28-14c, l'intensité du faisceau incident P_0 se réduit à P après passage à travers l'échantillon. Puisque la raie d'émission de la lampe est nettement plus étroite que la raie d'absorption dans la flamme, $\log P_0/P$ doit être une fonction linéaire de la concentration.

28D-2 Appareillage

En AA, l'appareillage peut être assez simple, comme le montre la **figure 28-15** pour un spectromètre AA à simple faisceau.

Les sources de raies

La source de rayonnement la plus utilisée en spectroscopie d'absorption atomique est la **lampe à cathode creuse** qui est schématisée sur la **figure 28-16**. Elle consiste en une anode en tungstène et une cathode cylindrique scellées dans un tube en verre qui contient un gaz inerte, tel que l'argon, à une pression de 1 à 5 torr. La cathode est soit constituée de l'analyte sous forme métallique, soit sert de support à une couche de ce métal.

Si l'on applique une différence de potentiel d'environ 300 V entre les électrodes, l'argon s'ionise, et suite à la migration des cations d'argon vers la cathode et des

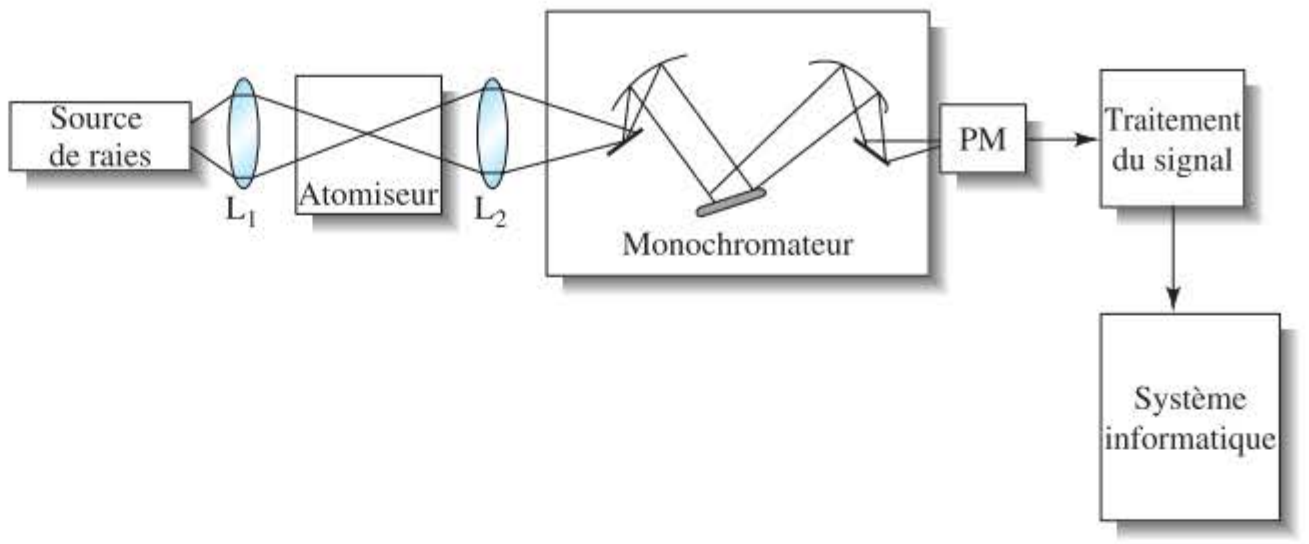


Figure 28-15 Schéma d'un spectromètre d'absorption atomique à simple faisceau. Le rayonnement d'une source de raies est focalisé sur la vapeur atomique dans une flamme ou un atomiseur électrothermique. Le rayonnement atténué de la source traverse ensuite un monochromateur qui isole la raie souhaitée. Ensuite, la puissance rayonnante de la source, atténuée par absorption, est mesurée par un tube photomultiplicateur (PM). Le signal est ensuite traité et envoyé à un système informatique pour affichage.

électrons vers l'anode, il apparaît un courant de 5 à 10 mA. Si le potentiel est assez élevé, les cations d'argon frappent la cathode avec une énergie suffisante pour arracher des atomes métalliques et produire une vapeur atomique. Ce procédé s'appelle la **pulvérisation cathodique**.* Certains des atomes métalliques arrachés à la cathode sont à l'état excité et émettent leurs longueurs d'onde caractéristiques en revenant à l'état fondamental. Il faut se rappeler que les atomes qui émettent les raies d'émission dans la lampe sont à une température beaucoup plus basse que les atomes d'analyte dans la flamme. Par conséquent, les raies d'émission de la lampe sont plus étroites que les raies d'absorption de la flamme. Les atomes métalliques pulvérisés dans la lampe peuvent se déposer sur la surface de la cathode ou sur les parois de la lampe.

La **pulvérisation cathodique** est un processus dans lequel des atomes ou des ions sont éjectés d'une surface par un faisceau de particules chargées.

On trouve sur le marché des lampes à cathode creuse pour environ 70 éléments. Pour certains éléments, on dispose de lampes à haute intensité dont l'intensité est dix fois plus élevée que celle des lampes normales. Quelques lampes à cathode creuse ont une cathode constituée de plusieurs éléments et produisent des raies spectrales permettant de doser plusieurs espèces. L'apparition de la lampe à cathode creuse est considérée comme l'événement le plus important de l'histoire de la spectroscopie d'absorption atomique.

Les lampes à cathode creuse ont permis le développement de la spectroscopie d'absorption atomique.

En plus des lampes à cathode creuse, on utilise les **lampes à décharge sans électrode** comme sources de spectres de raies atomiques. Ces lampes sont généralement de 10 à 100 fois plus intenses que les lampes à cathode creuse équivalentes. Elles sont constituées d'un tube en quartz scellé contenant un gaz inerte, comme l'argon, à une pression de quelques torrs, et une petite quantité du métal à analyser (ou de son sel). La lampe ne comporte pas d'électrode, l'énergie étant fournie par un champ électromagnétique intense de fréquence radio ou micro-onde. L'argon s'ionise dans ce champ et les ions sont accélérés jusqu'à ce qu'ils aient assez d'énergie pour exciter (par collision) les atomes du métal considéré.

On trouve sur le marché des lampes à décharge sans électrode pour plusieurs éléments. On les utilise surtout pour des éléments tels que As, Se et Te, pour lesquels les intensités des lampes à cathode creuse sont faibles.

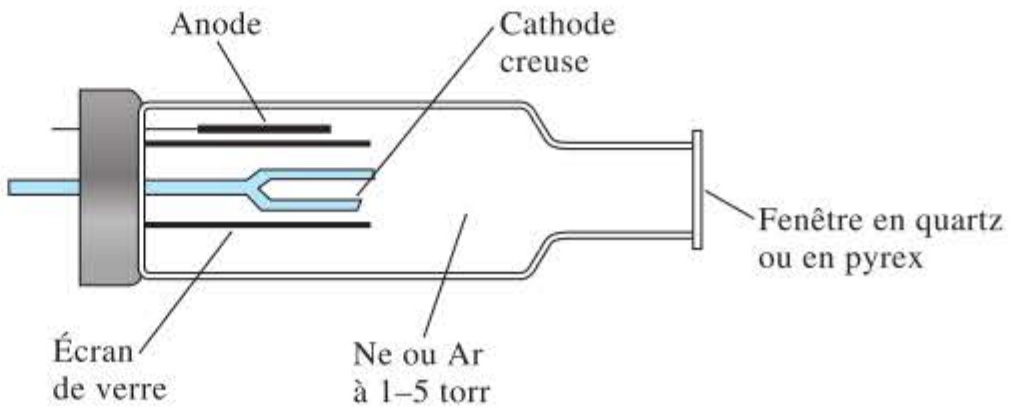


Figure 28-16 Schéma d'une lampe à cathode creuse.

*N.d.tr. : en anglais : *sputtering*.

Modulation de la source

Dans une mesure d'absorption atomique, il faut distinguer le rayonnement émis par la lampe à cathode creuse ou à décharge sans électrode du rayonnement de l'atomiseur. Une grande partie de ce dernier est éliminée par le monochromateur qui est toujours placé entre l'atomiseur et le détecteur. Cependant, l'excitation thermique d'une partie des atomes d'analyte dans la flamme produit un rayonnement à la longueur d'onde de travail du monochromateur. Puisque ce rayonnement n'est pas éliminé, il y a risque d'interférence.

L'effet de l'émission de l'analyte s'élimine en **modulant** le signal émis par la lampe à cathode creuse pour que son intensité varie à une fréquence donnée. Le transducteur reçoit donc un signal alternatif émanant de la lampe à cathode creuse et un signal continu de la flamme, et convertit ces signaux en deux courants électriques de type correspondant. Un dispositif électronique élimine ensuite le signal continu produit par la flamme et ne transmet que le signal alternatif à un amplificateur, et enfin à un dispositif d'affichage.

La modulation se réalise le plus souvent en plaçant *entre la source et la flamme* un hacheur circulaire métallique entraîné par un moteur, comme le montre la **figure 28-17**. Selon la position des secteurs du hacheur, le rayonnement est alternativement transmis ou réfléchi. La rotation du modulateur à vitesse constante fait varier périodiquement (entre zéro et sa valeur maximale) l'intensité du faisceau qui traverse la flamme. Une autre méthode consiste à alimenter la source de la lampe à cathode creuse à l'aide d'une tension alternative.

On définit la **modulation** comme la variation d'une propriété d'une **onde porteuse** du signal étudié de manière à ce que l'onde porteuse soit utilisée pour transmettre une information sur le signal. Les propriétés souvent modulées sont la fréquence, l'amplitude et la longueur d'onde. En SAA, le rayonnement de la source est modulé en amplitude, contrairement au bruit de fond et à l'émission de l'analyte qui sont observés sous forme de signaux continus.

La modulation de la source est couramment effectuée à l'aide d'un hacheur de faisceau ou en traitant la source électroniquement.

Les appareils d'absorption atomique

Un appareil d'absorption atomique comprend les mêmes composantes de base qu'un appareil conçu pour des mesures d'absorption moléculaire, comme le montre la figure 28-15 pour un appareil à simple faisceau. De nombreux fabricants proposent des appareils à simple et à double faisceau dont le degré de sophistication et le prix (à partir de quelques milliers d'euros) sont très variables.

Les photomètres. Un appareil de spectroscopie d'absorption atomique doit être capable de fournir au moins une bande passante suffisamment étroite pour isoler la raie d'analyse des autres raies susceptibles d'interférer ou de diminuer la sensibilité de la méthode. Un photomètre équipé d'une lampe à cathode creuse et de filtres suffit pour mesurer la concentration des métaux alcalins qui n'ont qu'un petit nombre de raies de résonance bien espacées dans le visible. On trouve aussi sur le marché un photomètre polyvalent, avec des filtres interférentiels et des lampes facilement interchangeables. Chaque élément nécessite une association particulière filtre-lampe. Cet appareil donne des résultats satisfaisants pour le dosage de 22 éléments

Les spectrophotomètres. La plupart des mesures en SAA s'effectuent à l'aide d'appareils équipés d'un monochromateur à réseau pour l'ultraviolet-visible. La figure 28-17 est un schéma d'un appareil à double faisceau. Le rayonnement de la lampe

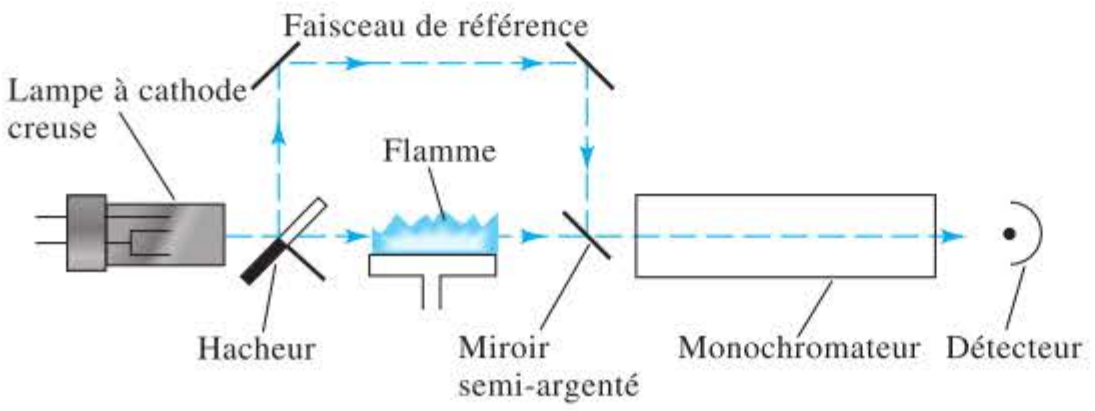


Figure 28-17 Trajets optiques dans un spectrophotomètre d'absorption atomique à double faisceau. Le hacheur transforme le rayonnement de la cathode creuse en un signal alternatif au détecteur, alors que l'émission de flamme est un signal en courant continu.

à cathode creuse est modulé et dédoublé mécaniquement en deux faisceaux dont l'un traverse la flamme et l'autre la contourne. Un miroir semi-argenté recentre les deux faisceaux sur le même trajet vers le monochromateur et le détecteur. Le signal alternatif résultant de la modulation de la source est ensuite séparé du signal continu émis par la flamme. La valeur de l'absorbance affichée est obtenue en calculant le logarithme du rapport des composantes du signal alternatif de la référence et de l'échantillon.

Correction du bruit de fond

En absorption atomique, de sérieux problèmes peuvent résulter de l'absorption par l'atomiseur de flamme lui-même ainsi que par les concomitants introduits dans la flamme ou l'atomiseur électrothermique. Comme les raies des cathodes creuses sont très étroites, les interférences résultant de l'absorption de la raie d'analyte par d'autres atomes sont très rares. Par contre, les espèces moléculaires peuvent absorber le rayonnement et causer des erreurs dans les mesures de AA.

En AA, l'absorbance mesurée totale A_T est la somme de l'absorbance de l'analyte A_A et de l'absorbance du bruit de fond A_B :

$$A_T = A_A + A_B \tag{28-1}$$

Pour la correction du bruit de fond, on essaie de mesurer A_B en plus de A_T et on obtient la vraie absorbance de l'analyte par soustraction ($A_A = A_T - A_B$).

La **correction du bruit de fond par source continue** utilise une lampe à deutérium pour estimer l'absorbance du bruit de fond. Une lampe à cathode creuse donne l'absorbance totale. On obtient l'absorbance corrigée en calculant la différence entre les deux.

Correction du bruit de fond par source continue. Dans les spectromètres commerciaux, la technique à lampe continue permet habituellement de corriger le bruit de fond. Dans ce cas, une lampe à deutérium et la cathode creuse d'analyte sont dirigées alternativement vers l'atomiseur. La lampe à cathode creuse mesure l'absorbance totale A_T, alors que la lampe à deutérium donne une estimation de l'absorbance du bruit de fond A_B. L'ordinateur ou l'électronique de traitement calcule la différence et affiche l'absorbance corrigée pour le bruit de fond. Cette méthode ne convient pas pour les éléments qui ont des raies dans le visible parce que l'intensité de la lampe à D_2 devient très faible dans cette région.

La **correction du bruit de fond de Smith-Hieftje** utilise une lampe à cathode creuse programmée d'abord à courant faible puis à courant élevé. On mesure l'absorbance totale à courant faible et le bruit de fond à courant élevé.

Correction du bruit de fond par lampe à cathode creuse pulsée. Dans cette technique, aussi appelée **correction du bruit de fond de Smith-Hieftje**, on programme la cathode creuse d'analyte à courant faible (5 à 20 mA) pendant environ 10 ms et ensuite à courant élevé (100 à 500 mA) pendant 0,3 ms. À courant faible, on mesure l'absorbance totale (A_T). Lors du passage de courant élevé, la raie d'émission de la cathode creuse s'élargit. Le centre de la raie peut être tellement auto-absorbé que la raie présente un minimum à la longueur d'onde de l'analyte. L'absorbance mesurée à courant élevé est donc une bonne estimation de l'absorbance du bruit de fond A_B. L'ordinateur de l'appareil calcule ensuite la différence qui est une bonne estimation de A_A, l'absorbance réelle de l'analyte.

Correction du bruit de fond par effet Zeeman. On peut corriger le bruit de fond des atomiseurs électrothermiques à l'aide de l'effet Zeeman. Dans ce cas, les raies spectrales normalement dégénérées sont séparées par un champ magnétique en composantes qui ont diverses caractéristiques de polarisation. On peut séparer les absorptions de l'analyte et du bruit de fond à cause de leurs différences de comportement magnétique et de polarisation.[5]

[5] Pour plus d'informations, voir D. A. Skoog, F. J. Holler et S. R. Crouch, *Principles of Instrumental Analysis*, 6e éd., Belmont, CA : Brooks/Cole, 2007, p. 242-243.

28D-3 Absorption atomique de flamme

L'AA de flamme est une méthode sensible qui permet de doser 60 à 70 éléments. Elle convient pour des analyses de routine, même avec des opérateurs relativement peu expérimentés. Comme il faut une lampe à cathode creuse différente pour chaque élément, on ne peut doser qu'un seul élément à la fois, ce qui constitue l'inconvénient majeur de l'AA.

Les zones de la flamme pour les mesures quantitatives

La figure 28-18 montre l'absorbance de trois éléments en fonction de la distance au-dessus de l'orifice du brûleur. Pour le magnésium et l'argent, l'augmentation initiale d'absorbance est due à l'exposition plus longue à la haute température de la flamme, ce qui entraîne une plus grande concentration des atomes dans le trajet du rayonnement. Toutefois, l'absorbance du magnésium atteint son maximum près du centre de la flamme et chute alors suite à l'oxydation du magnésium en oxyde de magnésium. L'argent ne présente pas cet effet parce qu'il est beaucoup plus résistant à l'oxydation. Pour le chrome qui forme des oxydes très stables, le maximum d'absorbance se situe juste au-dessus du brûleur. La formation de l'oxyde de chrome commence dès que les atomes de chrome se forment.

La figure 28-18 montre que la partie optimale de la flamme à utiliser dans une analyse diffère d'un élément à l'autre et que la position de la flamme par rapport à la source doit être exactement conservée entre l'étalonnage et la mesure. En général, la position de la flamme est réglée pour obtenir l'absorbance maximale pour l'élément à doser.

Analyse quantitative

Les analyses quantitatives sont souvent basées sur un étalonnage externe (voir paragraphe 8D-2). En absorption atomique, les écarts à la linéarité se rencontrent plus souvent qu'en absorption moléculaire, aussi les analyses ne doivent *jamais* reposer sur la mesure d'un seul étalon en postulant la validité de la loi de Beer. De plus, la production d'une vapeur atomique implique tellement de paramètres incontrôlables qu'il faudrait mesurer l'absorbance d'au moins une solution étalon chaque fois que l'on effectue un dosage. On emploie souvent deux étalons dont les absorbances encadrent celle de l'inconnu. Tout écart de l'étalon par rapport à sa valeur initiale peut alors être appliqué comme correction.

Les méthodes des additions connues, discutées dans le paragraphe 8D-3, sont aussi largement utilisées en SAA pour limiter les différences de composition entre les étalons et les échantillons.

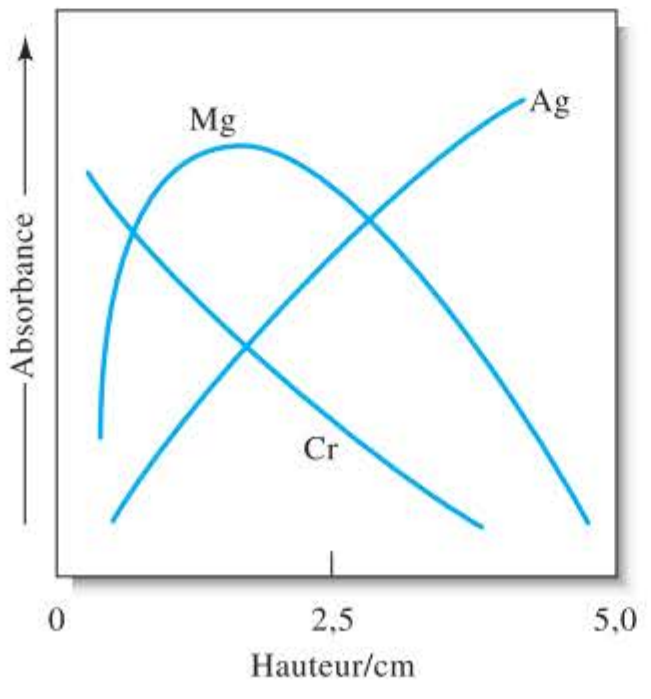


Figure 28-18 Profils d'absorbance pour trois éléments en SAA. Le graphique montre l'absorbance en fonction de la distance au-dessus du brûleur pour Mg, Ag et Cr.

TABLEAU 28-4

Limites de détection (ng/mL) par spectroscopie atomique pour quelques éléments*

Élément	Absorption de flamme	Absorption électrothermique†	Émission de flamme	Émission ICP	ICP-MS
Ag	3	0,02	20	0,2	0,003
Al	30	0,2	5	0,2	0,06
Ba	20	0,5	2	0,01	0,002
Ca	1	0,5	0,1	0,0001	2
Cd	1	0,02	2000	0,07	0,003
Cr	4	0,06	5	0,08	0,02
Cu	2	0,1	10	0,04	0,003
Fe	6	0,5	50	0,09	0,45
K	2	0,1	3	75	1
Mg	0,2	0,004	5	0,003	0,15
Mn	2	0,02	15	0,01	0,6
Mo	5	1	100	0,2	0,003
Na	0,2	0,04	0,1	0,1	0,05
Ni	3	1	600	0,2	0,005
Pb	5	0,2	200	1	0,007
Sn	15	10	300	1	0,02
V	25	2	200	8	0,005
Zn	1	0,01	200	0,1	0,008

* Valeurs tirées de V. A. Fassel et R. N. Kniseley, *Anal. Chem.*, **1974**, *46*, 1111A, **DOI** : 10.1021/ac60349a023 ; J. D. Ingle Jr. et S. R. Crouch, *Spectrochemical Analysis*, Englewood Cliffs, NJ : Prentice-Hall, 1988 ; C. W. Fuller, *Electrothermal Atomization for Atomic Absorption Spectroscopy*. London : Chemical Society, 1977. *Ultrapure Water Specifications. Quantitative ICP-MS Detection Limits*, Fremont, CA. Balazs Analytical Services, 1993.

† Basé sur un échantillon de 10 µL.

Limites de détection et exactitude

La deuxième colonne du **tableau 28-4** donne les limites de détection de plusieurs éléments courants dosés par absorption atomique de flamme et les compare avec celles d'autres méthodes de spectroscopie atomique. Dans les conditions habituelles, l'erreur relative associée à une analyse par absorption de flamme est de l'ordre de 1 à 2%. Avec des précautions particulières, elle peut être abaissée à quelques dixièmes de pour-cent. Notez que les limites de détection de l'absorption atomique de flamme sont généralement meilleures que celles de l'émission atomique de flamme sauf pour les métaux alcalins facilement excitables.

28D-4 Absorption atomique avec atomisation électrothermique

Les atomiseurs électrothermiques offrent l'avantage d'une sensibilité extrêmement élevée pour de petits volumes d'échantillon, habituellement compris entre 0,5 et 10 µL. Dans ce cas, les limites absolues de détection sont de l'ordre du picogramme. En général, les limites de détection en AA électrothermique sont meilleures pour les éléments les plus volatils. Elles varient considérablement selon l'appareil parce qu'elles dépendent du modèle d'atomiseur et des conditions d'atomisation.

L'incertitude relative des méthodes électrothermiques est généralement de l'ordre de 5 à 10%, alors qu'elle n'excède pas 1% pour l'atomisation de flamme ou à plasma. De plus, ces méthodes sont assez lentes, nécessitant habituellement plusieurs minutes par élément. Un autre inconvénient résulte des interférences chimiques qui sont souvent plus importantes avec les atomiseurs électrothermiques qu'avec les atomiseurs à flamme. Enfin, le domaine analytique des concentrations n'est pas très étendu, puisqu'il ne couvre usuellement que moins de deux puissances de dix. À cause de ces inconvénients, l'atomisation électrothermique ne s'utilise généralement que si le seuil de détection de l'atomisation de flamme ou à plasma excède la valeur requise ou lorsque les tailles des échantillons sont très limitées.

Une autre méthode AA applicable aux éléments et aux composés volatils est la technique de vapeur froide. Le mercure est un métal volatil et peut être dosé par la méthode décrite dans l'encadré 28-1 (voir planche en couleur 18 pour l'absorption du mercure). D'autres métaux forment des hydrures métalliques volatils qui peuvent aussi être dosés par la technique de vapeur froide.

ENCADRÉ 28-1

Dosage du mercure par spectroscopie d'absorption atomique de vapeur froide

Notre fascination pour le mercure remonte à la préhistoire, lorsque l'homme des cavernes a découvert le cinabre (HgS) et l'a utilisé comme pigment rouge. La première mention de cet élément remonte à Aristote qui l'a décrit comme de l'« argent liquide » au 4e siècle avant notre ère. Le mercure et ses composés trouvent aujourd'hui des milliers d'utilisations en médecine, en métallurgie, en électronique, en agriculture et dans de nombreux autres domaines. Comme c'est un métal liquide à la température ambiante, il est utilisé pour fabriquer des contacts électriques souples et efficaces pour diverses applications scientifiques, industrielles et domestiques, comme, par exemple, des thermostats, des interrupteurs silencieux et des ampoules fluorescentes.

Le mercure métallique forme avec d'autres métaux des amalgames qui ont d'innombrables utilisations. Ainsi, on produit du sodium métallique sous forme d'amalgame par électrolyse de chlorure de sodium fondu. Les dentistes utilisent un alliage d'argent amalgamé à 50% pour effectuer leurs plombages.

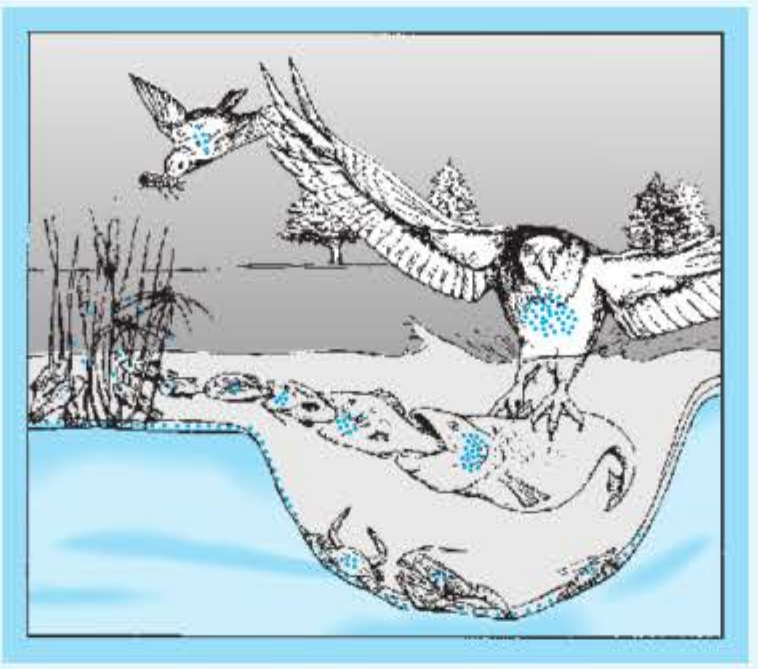
Les effets toxiques du mercure sont connus depuis de nombreuses années. Le comportement étrange du Chapelier Toqué dans *Alice au pays des merveilles* de Lewis Carroll (voir **figure 28E-1**) résulte de l'action du mercure et de ses composés sur le cerveau du Chapelier. Le mercure absorbé par la peau et les poumons détruit les cellules du cerveau, qui ne se régénèrent pas. Les chapeliers du 19e siècle utilisaient des composés du mercure dans le traitement de la fourrure pour faire les chapeaux en feutre. Comme les ouvriers dans d'autres industries, ils présentaient des symptômes d'hydrargyrisme : déchaussement de dents, tremblements, spasmes musculaires, troubles de la personnalité, dépression, irritabilité et nervosité.

La toxicité du mercure est aggravée par sa tendance à former à la fois des composés inorganiques et organiques. Comme le mercure inorganique est relativement insoluble dans les tissus et les fluides corporels, il est éliminé du corps environ 10 fois plus vite que le mercure organique. Le mercure organique, usuellement sous la forme de composés alkyles comme le méthylmercure, est légèrement soluble dans des tissus adipeux comme le foie. Il s'élimine très lentement et s'accumule jusqu'au seuil de toxicité. Des scientifiques même très expérimentés doivent faire très attention en manipulant les composés organo-mercureux. En 1997, le docteur Karen Wetterhahn du collège de Dartmouth est mort d'un empoisonnement au mercure bien qu'il ait été l'un des meilleurs experts mondiaux du traitement du méthylmercure.

Le mercure se concentre dans l'environnement, comme l'illustre la **figure 28E-2**. Le mercure inorganique est transformé en mercure organique par des bactéries anaérobies présentes dans les vases déposées au fond des lacs, des fleuves et d'autres pièces d'eau. De petits animaux aquatiques consomment ce mercure organique et sont à leur tour dévorés par des espèces animales plus grandes. Au fur et à mesure de la progression du mercure dans la chaîne alimentaire, des microbes aux crevettes, aux poissons et enfin à de plus grands animaux tels que les espadons, il se concentre de plus en plus. Certains animaux marins comme les huîtres peuvent concentrer le mercure d'un facteur 100 000. Au sommet de la chaîne alimentaire, la concentration en mercure peut atteindre 20 ppm. La *Food and Drug Administration* a fixé un seuil légal de 1 ppm dans le poisson destiné à la consommation humaine. Par conséquent, l'élévation des teneurs en mercure menace actuellement l'industrie de la pêche dans certaines régions. La *Environmental Protection Agency* a fixé une limite de 2 ppb de mercure dans l'eau potable et la *Occupational Safety and Health Administration* a fixé une limite de 0,1 mg/m^3 dans l'air.

Walt Disney Pictures/The Kobal Collection/Art Resource

Figure 28E-1 Le Chapelier Toqué dans Alice au pays des merveilles.



© Cengage Learning

Figure 28E-2 Concentration biologique du mercure dans l'environnement.

Les méthodes analytiques de dosage du mercure jouent un rôle important dans le contrôle de la qualité de l'approvisionnement en eau et en nourriture. Une des méthodes les plus utilisées est basée sur l'absorption atomique de la raie à 253,7 nm par le mercure. La planche en couleur 18 montre la forte absorption de l'ultraviolet par la vapeur de mercure qui se forme au-dessus du métal à température ambiante. La **figure 28E-3** représente un appareil qui est utilisé pour doser le mercure par absorption atomique à la température ambiante.[6]

Un échantillon suspecté de contenir du mercure est décomposé dans un mélange chaud d'acides nitrique et sulfurique qui fait passer le mercure à l'état +2. Les composés de Hg(II) sont réduits à l'état métallique par un mélange de sulfate d'hydroxylamine et de sulfate d'étain(II). En pompant ensuite de l'air à travers la solution, il se forme de la vapeur contenant du mercure qui est amenée dans la cellule d'observation après passage sur un tube dessiccateur contenant de la Driérite, de sorte que seuls la vapeur de mercure et l'air sortent de la cellule. Le monochromateur du spectrophotomètre d'absorption atomique, réglé sur une bande située autour de 254 nm, est disposé de manière à ce que le rayonnement de la raie à 253,7 nm de la lampe à cathode creuse à mercure traverse les fenêtres en quartz de la cellule d'observation placée dans l'axe optique de l'appareil. L'absorbance est directement proportionnelle à la concentration du mercure dans la cellule, qui est elle-même proportionnelle à la concentration du mercure dans l'échantillon. Des solutions de concentration connue en mercure sont traitées de la même manière pour étalonner l'appareil. La méthode est basée sur la faible solubilité du mercure dans le mélange réactionnel et sur sa tension de vapeur appréciable ($2 \cdot 10^{-3}$ torr à 25°C). La méthode dont la sensibilité est d'environ 1 ppb, est utilisée pour doser le mercure dans les aliments, les métaux, les minerais et les échantillons environnementaux. Ses avantages résident dans sa sensibilité, sa simplicité et son utilisation à la température ambiante.

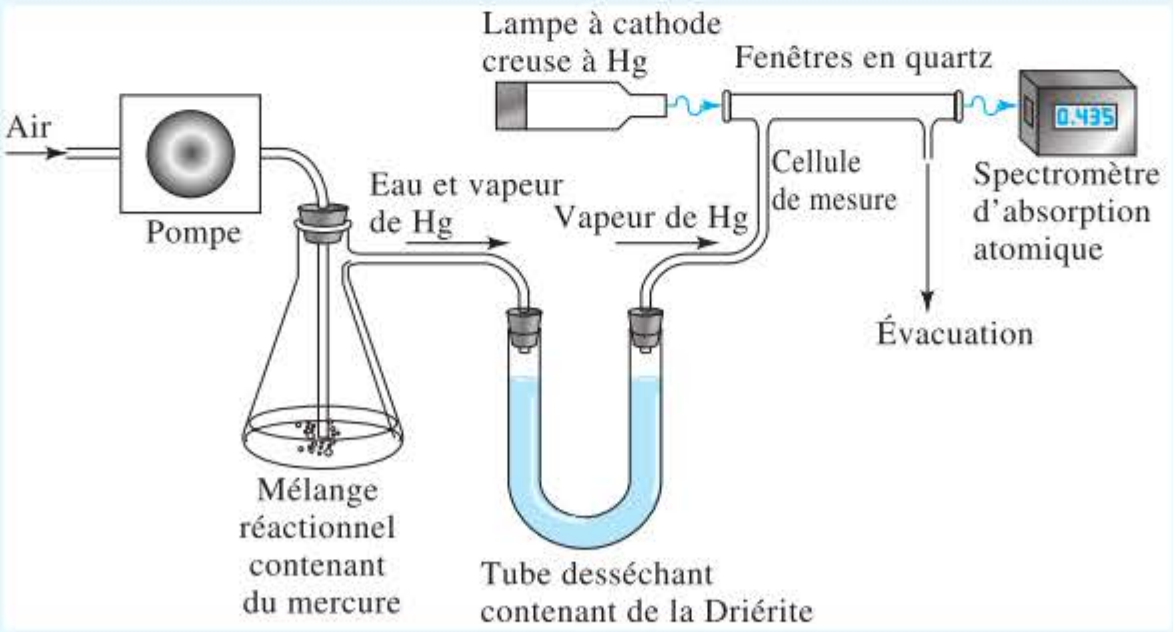


Figure 28E-3 Appareil pour le dosage du mercure par absorption atomique de vapeur froide.

[6] W. R. Hatch et W. L. Ott, *Anal. Chem.*, **1968**, *40*, 2085, **DOI** : 10.1021/ac50158a025.

28D-5 Interférences en absorption atomique

L'absorption atomique de flamme présente beaucoup d'interférences chimiques et physiques semblables à l'émission atomique de flamme (voir paragraphe 28C-2). Les interférences spectrales par des éléments qui absorbent à la longueur d'onde de l'analyte sont rares en AA. Toutefois, les constituants moléculaires et la diffusion de rayonnement peuvent causer des interférences que l'on peut généralement éviter en appliquant les corrections du bruit de fond décrites dans le paragraphe 28D-2. Dans certains cas, si l'origine de l'interférence est connue, on peut ajouter un excès de la substance interférente à l'échantillon et aux étalons. La substance ajoutée constitue un **tampon spectrochimique**.

Un **tampon spectrochimique** est une substance qui est ajoutée en grand excès aux échantillons et aux étalons pour masquer l'effet d'espèces contenues dans la matrice et donc minimiser les interférences.

28E SPECTROMÉTRIE DE FLUORESCENCE ATOMIQUE

La spectrométrie de fluorescence atomique (SFA) est la plus récente des méthodes spectroscopiques atomiques optiques. Comme en absorption atomique, on utilise une source extérieure pour exciter l'élément étudié. Cependant, au lieu de mesurer l'atténuation de la source, on mesure le rayonnement émis suite à l'absorption, souvent à angle droit pour éviter de mesurer le rayonnement de la source.

Pour la plupart des éléments, la fluorescence atomique avec des sources conventionnelles à cathode creuse ou à décharge sans électrode ne présente pas d'avantage significatif sur l'absorption atomique ou l'émission atomique. Par conséquent, le développement commercial de l'appareillage de fluorescence atomique a été très lent. Toutefois, elle montre une meilleure sensibilité pour des éléments tels que Hg, Sb, As, Se et Te.

Malgré ses avantages potentiels tels que sensibilité et sélectivité élevées, la spectrométrie de fluorescence atomique n'a jamais rencontré de succès commercial. On peut attribuer cet échec au manque de reproductibilité des sources à haute intensité requises et au caractère « pour un seul élément » de la SFA.

La spectrométrie de fluorescence atomique excitée par laser permet des limites de détection extrêmement faibles, surtout quand elle est combinée avec l'atomisation électrothermique. Pour beaucoup d'éléments, on a mis en évidence des limites de détection du femtogramme (10^{-15} g) au attogramme (10^{-18} g). On n'a pas développé d'appareillage commercial pour la SFA basée sur laser, probablement à cause de son coût et de la nature peu commune des lasers à haute puissance. La fluorescence atomique présente l'inconvénient d'être une méthode pour un seul élément à moins d'utiliser des lasers accordables avec leur complexité inhérente.

SUR LE WEB

Faites une recherche pour trouver le *Laboratory for Spectrochemistry at Indiana University*. Trouvez la liste des projets de recherche traitant des études fondamentales de plasmas. Trouvez un projet portant sur les mécanismes des effets de matrice en plasma à couplage inductif et décrivez le projet en détail. Incluez l'objectif du projet, l'appareillage utilisé et les résultats obtenus. Cliquez sur la liste des publications du laboratoire. Trouvez un article intitulé "*Algorithm to determine matrix effect crossover points for overcoming interferences in inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry*". Décrivez quatre aspects particuliers de l'algorithme.

QUESTIONS ET PROBLÈMES

***28-1.** Décrivez les différences fondamentales entre la spectroscopie d'émission atomique, d'absorption atomique et de fluorescence atomique.

28-2. Définissez

*(a) atomisation
(b) élargissement dû aux collisions
*(c) élargissement par effet Doppler
(d) nébulisation
*(e) plasma
(f) brûleur à flux laminaire
*(g) lampe à cathode creuse
(h) pulvérisation cathodique
*(i) interférence additive
(j) interférence spectrale

*(k) interférence chimique
(l) tampon spectrochimique
*(m) agent protecteur
(n) tampon d'ionisation

***28-3.** Pourquoi l'émission atomique est-elle plus sensible à l'instabilité de la flamme que l'absorption atomique ?

28-4. Pourquoi les interférences d'ionisation ne sont-elles pas aussi importantes en ICP que dans les flammes ?

***28-5.** Pourquoi module-t-on la source en spectroscopie d'absorption atomique ?

28-6. Pourquoi trouve-t-on des monochromateurs de plus haute résolution dans les spectromètres d'émission atomique ICP que dans les spectromètres d'absorption atomique de flamme ?

***28-7.** Pourquoi les raies d'une lampe à cathode creuse sont-elles généralement plus étroites que celles émises par les atomes dans une flamme ?

28-8. En AA de flamme avec une flamme hydrogène/oxygène, l'absorbance du fer décroît en présence de grandes concentrations en ion sulfate.
(a) Suggérez une explication de cette observation.
(b) Suggérez trois méthodes permettant de remédier à la possibilité d'interférence du sulfate dans le dosage quantitatif du fer.

***28-9.** Citez quatre caractéristiques des plasmas à couplage inductif qui les rendent appropriés pour la spectrométrie d'émission atomique.

28-10. Pourquoi utilise-t-on rarement l'ICP pour les mesures d'absorption atomique ?

***28-11.** Discutez des différences qu'on observe en émission atomique ICP quand le plasma est observé axialement plutôt que radialement.

28-12. Dans le dosage de l'uranium par absorption atomique, on observe une relation linéaire entre l'absorbance à 351,5 nm et la concentration entre 500 et 2000 ppm de U. Aux concentrations inférieures à 500 ppm, la relation n'est plus linéaire à moins d'ajouter environ 2000 ppm d'un sel de métal alcalin. Expliquez.

***28-13.** Un échantillon de 5,00 mL de sang est traité par de l'acide trichloracétique pour précipiter les protéines. Après centrifugation, la solution résultante est amenée à pH 3 et extraite par deux portions de 5 mL d'isobutylméthylcétone contenant de l'APDC qui complexe le plomb. L'extrait est aspiré directement dans une flamme air/acétylène et présente une absorbance de 0,502 à 283,3 nm. Des prises de 5 mL de solutions étalons contenant 0,400 et 0,600 ppm de plomb sont traitées de la même manière et donnent des absorbances de 0,396 et 0,599. Calculez la teneur en plomb en ppm dans l'échantillon en admettant que la loi de Beer est suivie.

28-14. Le chrome contenu dans une série d'échantillons d'acier a été dosé par spectroscopie d'émission ICP. Le spectromètre a été étalonné à l'aide d'une série d'étalons contenant 0, 2,0, 4,0, 6,0 et 8,0 µg de $K_2Cr_2O_7$ par millilitre. Les valeurs affichées pour ces solutions sont 3,1, 21,5, 40,9, 57,1 et 77,3 en unités arbitraires.
(a) Tracez le graphique.
(b) Dérivez l'équation de la droite de régression.
(c) Calculez les écarts-types de la pente et de l'ordonnée à l'origine pour la droite obtenue en (b).
(d) Les données suivantes ont été obtenues pour des prises de 1,00 g d'acier dissoutes dans HCl et diluées jusqu'à 100,0 mL après neutralisation.

	Intensité d'émission			
	Blanc	**Échantillon A**	**Échantillon B**	**Échantillon C**
Prise 1	5,1	28,6	40,7	73,1
Prise 2	4,8	28,2	41,2	72,1
Prise 3	4,9	28,9	40,2	renversé

Calculez le pourcentage de Cr_2O_3 dans chaque échantillon. Quels sont les écarts-types absolus et relatifs sur la moyenne de chaque dosage ?

28-15. Le cuivre contenu dans une solution aqueuse a été dosé par spectrométrie d'absorption atomique de flamme. D'abord, à l'aide d'une pipette, on a transvasé 10,0 mL de l'inconnu dans cinq fioles jaugées de 50,0 mL. Divers volumes d'un étalon contenant 12,2 ppm de Cu ont été ajoutés aux fioles, et les solutions ont ensuite été diluées jusqu'au trait de jauge.

Volume d'inconnu/mL	**Volume d'étalon/mL**	**Absorbance**
10,0	0,0	0,201
10,0	10,0	0,292
10,0	20,0	0,378
10,0	30,0	0,467
10,0	40,0	0,554

(a) Portez l'absorbance en fonction du volume d'étalon ($V_é$).
*(b) Dérivez une expression liant l'absorbance aux concentrations de l'étalon et de l'inconnu ($c_é$ et c_x) et aux volumes de l'étalon et de l'inconnu ($V_é$ et V_x) ainsi qu'au volume auquel les solutions ont été diluées (V_t).
*(c) Dérivez les expressions de la pente et de l'ordonnée à l'origine pour la droite obtenue en (a) en termes des variables citées en (b).
(d) Montrez que la concentration de l'analyte est donnée par la relation $c_x = bc_é / mV_x$ où m et b sont la pente et l'ordonnée à l'origine de la droite obtenue en (a).

*(e) Déterminez les valeurs de m et b par la méthode des moindres carrés.

(f) Calculez les écarts-types de la pente et de l'ordonnée à l'origine de (e).

*(g) Calculez la teneur en cuivre en ppm de Cu dans l'échantillon en utilisant la relation donnée en (d).

28-16. Problème-défi. On a effectué une analyse multiélément par spectrométrie d'émission ICP (ICP-AES) sur des échantillons d'eau de mer. Le vanadium était l'un des éléments dosés. On a préparé des solutions étalons dans une matrice d'eau de mer synthétique et on les a dosées par ICP-AES. On a obtenu les résultats suivants :

Concentration/pg mL^{-1}	Intensité/unités arbitraires
0,0	2,1
2,0	5,0
4,0	9,2
6,0	12,5
8,0	17,4
10,0	20,9
12,0	24,7

(a) Déterminez la droite de régression des moindres carrés.

(b) Déterminez l'écart-type de la pente et de l'ordonnée à l'origine.

(c) Testez l'hypothèse que la pente est égale à 2,00.

(d) Testez l'hypothèse que l'ordonnée à l'origine est égale à 2,00.

(e) Pour trois solutions d'eau de mer, on a obtenu des valeurs de vanadium de 3,5, 10,7 et 15,9. Déterminez les concentrations et leurs écarts-types.

(f) Déterminez les limites de confiance à 95% pour les trois inconnues de (e).

(g) Estimez la limite de détection pour le dosage du vanadium dans l'eau de mer à partir des données (voir paragraphe 8D-1). Utilisez une valeur k de 3 pour votre estimation.

(h) Le deuxième échantillon d'eau de mer (valeur de 10,7) était un étalon garanti ayant une concentration connue de 5,0 pg/mL. Quelle est l'erreur absolue et l'erreur relative sur ce dosage ?

(i) Testez l'hypothèse que la valeur déterminée en (e) pour le deuxième échantillon (valeur de 10,7) est identique à la concentration garantie de 5,0 pg/mL.

CHAPITRE 29

La spectrométrie de masse

David McNew/Getty Images

La spectrométrie de masse est devenue une des plus importantes techniques analytiques. La photo montre un laboratoire volant de spectrométrie de masse de la NASA à bord d'un DC-8 qui est utilisé pour étudier l'impact de la pollution de l'air sur des régions éloignées de la planète comme l'Arctique. Les quantités et les types de particules en suspension sont mesurés par spectrométrie de masse pour étudier l'influence de la pollution sur les changements climatiques. La spectrométrie de masse s'utilise largement en chimie et en biologie pour déterminer la structure de molécules complexes et pour identifier les molécules présentes dans de nombreux échantillons. Elle est aussi devenue très importante en géologie, en paléontologie, en médecine légale et en chimie clinique.

La spectrométrie de masse est une méthode analytique puissante et polyvalente pour obtenir des informations sur l'identité d'un composé inconnu, sa masse moléculaire, sa composition élémentaire et, dans de nombreux cas, sa structure chimique. La spectrométrie de masse peut être commodément divisée en spectrométrie de masse atomique, ou élémentaire, et spectrométrie de masse moléculaire. La spectrométrie de masse atomique est une méthode quantitative permettant de doser pratiquement tous les éléments du tableau périodique. Les limites de détection sont souvent meilleures de plusieurs puissances de dix que les méthodes optiques. D'autre part, la spectrométrie de masse moléculaire permet d'obtenir des informations sur la structure des molécules inorganiques, organiques et biologiques, et sur la composition qualitative et quantitative de mélanges complexes. On discute d'abord des principes qui sont communs à toutes les formes de spectrométrie de masse et des constituants d'un spectromètre de masse.

29A PRINCIPES DE SPECTROMÉTRIE DE MASSE

Un **spectre de masse** est un graphique du nombre d'ions en fonction du rapport masse-sur-charge (voir paragraphe 29A-2) ou simplement de la masse pour les ions porteurs d'une seule charge.

Dans un spectromètre de masse, des molécules d'analyte sont transformées en ions par un apport d'énergie. Les ions formés sont séparés sur base de leur **rapport masse/charge (m/z)** et dirigés vers un transducteur qui transforme le grand nombre d'ions en signal électrique. Les ions de différents rapports masse/charge sont dirigés successivement vers le transducteur par balayage ou frappent simultanément un transducteur multicanal. Le graphique du nombre d'ions en fonction du rapport masse/charge est appelé un **spectre de masse**. Les ions produits dans la source d'ionisation sont souvent porteurs d'une charge unitaire et le rapport masse/charge est abrégé en rapport de masse, de sorte que le spectre donne le nombre d'ions en fonction de la masse, comme le montre la **figure 29-1** pour le spectre de masse élémentaire d'un échantillon géologique. Toutefois, cette simplification commode ne s'applique qu'aux ions monovalents.

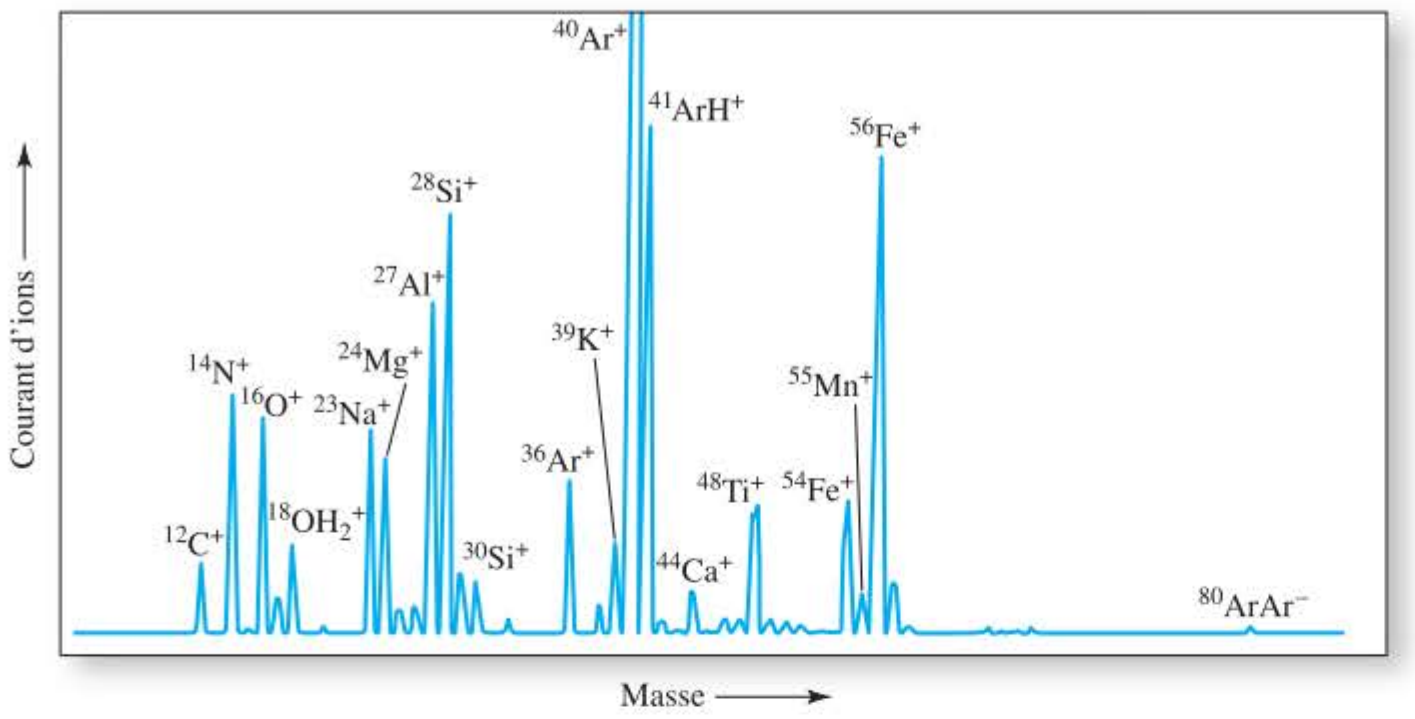


Figure 29-1 Spectre de masse d'un échantillon géologique obtenu par ablation laser ICP-MS. Le courant d'ions sur l'axe des ordonnées est proportionnel au nombre d'ions. La masse en abscisse est proportionnelle au rapport masse/charge pour les ions porteurs d'une seule charge. Composants principaux (%) : Na : 1,80 ; Mg : 3,62 ; Al : 4,82 ; Si : 26,61 ; K : 0,37 ; Ti : 0,65, Fe : 9,53 et Mn : 0,15. (Reproduit (adapté) d'après A. L. Gray, *Analyst*, **1985**, *110*, 55, **DOI** : 10:1039/AN9851000551, avec l'autorisation de *The Royal Society of Chemistry*.)

29A-1 Les masses atomiques

Les masses atomiques et moléculaires sont généralement exprimées selon **l'échelle des masses atomiques**, basée sur un isotope spécifique du carbone. Dans cette échelle, une **unité de masse atomique** vaut exactement 1/12 de la masse de l'atome neutre $^{12}_{6}C$. Le symbole de l'unité de masse atomique est u, mais on emploie encore le dalton (Da) bien que ce ne soit pas une unité SI officielle.

On a attribué à l'isotope $^{12}_{6}C$ une valeur d'exactement 12 unités de masse atomique u, ou communément 12 daltons.

En spectrométrie de masse, contrairement à la plupart des domaines de chimie, on a souvent besoin de la masse exacte m de l'isotope particulier d'un élément ou de la masse exacte d'un composé constitué de plusieurs isotopes. Ainsi, on doit pouvoir faire la distinction entre les masses de composés tels que

Bien que le dalton ne soit pas admis par la Conférence Générale des Poids et Mesures, on l'utilise encore couramment.

$$^{12}C^1H_4 \qquad m = 12{,}00000 \times 1 + 1{,}00794 \times 4 = 16{,}0318 \text{ Da}$$

$$^{13}C^1H_4 \qquad m = 13{,}00335 \times 1 + 1{,}00794 \times 4 = 17{,}0351 \text{ Da}$$

$$^{12}C^1H_3{}^2H_1 \qquad m = 12{,}00000 \times 1 + 1{,}00794 \times 3 + 2{,}01410 \times 1 = 17{,}0379 \text{ Da}$$

Dans ces calculs, les masses sont données avec 4 décimales. On donne généralement les masses avec 3 ou 4 décimales parce que les spectromètres de masse à haute résolution effectuent des mesures à ce niveau de précision.

Dans la nature, la **masse chimique** ou **masse atomique moyenne** d'un élément est donnée par la moyenne des masses exactes de chaque isotope, pondérées par leur abondance relative dans la nature. La masse atomique moyenne est la masse qui intéresse les chimistes dans la plupart des cas. La masse moléculaire moyenne d'un composé est donc la somme des masses atomiques moyennes des atomes qui apparaissent dans sa formule. Ainsi, la masse moléculaire moyenne de CH_4 vaut $12{,}011 + 4 \times 1{,}008 = 16{,}043$ Da. La masse atomique ou moléculaire exprimée sans unité est la **masse nominale**.

La **masse nominale** est la masse (atomique ou moléculaire) exprimée sans unité.

29A-2 Le rapport masse/charge

Le **rapport masse/charge** *m/z* d'un ion est la grandeur la plus intéressante parce que les ions se séparent selon ce rapport. Le rapport masse/charge *m/z* d'un ion est le rapport sans unité entre sa masse nominale et le nombre *z* de charges fondamentales portées par l'ion. Ainsi, pour $^{12}C^1H_4^+$, $m/z = 16{,}032/1 = 16{,}032$. Pour $^{13}C^1H_4^{2+}$, $m/z = 17{,}035/2 = 8{,}518$. En toute rigueur, on ne peut remplacer le rapport masse/charge d'un ion par sa masse que pour les ions porteurs d'une seule charge, mais cette terminologie s'emploie couramment dans la littérature de spectrométrie de masse.

29B LES SPECTROMÈTRES DE MASSE

Le **spectromètre de masse** est un appareil qui génère des ions, les sépare selon leur valeur de *m/z*, les détecte et trace le spectre de masse. Ces appareils diffèrent largement en taille, en résolution, en flexibilité et en coût. Toutefois, leurs composantes sont remarquablement similaires.

29B-1 Composantes d'un spectromètre de masse

La **figure 29-2** illustre les principales composantes de tous les types de spectromètres de masse. En spectrométrie de masse moléculaire, un système d'admission permet d'introduire les échantillons dans une zone sous vide du spectromètre de masse. On peut introduire des solides, des liquides et des gaz selon la nature de la source d'ionisation. Le système d'admission sert à introduire une microquantité d'échantillon dans la chambre d'ionisation où les constituants de l'échantillon sont amenés à l'état d'ions gazeux par un bombardement d'électrons, de photons, d'ions ou de molécules. En spectrométrie de masse atomique, la source d'ionisation est à l'extérieur de la zone sous vide et sert aussi d'admission. Dans les spectromètres de masse atomique, l'ionisation résulte de l'application d'énergie thermique ou électrique. À la sortie de la chambre d'ionisation, on obtient un faisceau d'ions gazeux positifs (le plus souvent) ou négatifs. Ces ions sont accélérés dans l'analyseur de masse qui les sépare ensuite selon leur rapport masse/charge. Les ions ayant une valeur particulière de *m/z* sont ensuite recueillis et convertis en courant électrique par le transducteur d'ions. Le système de traitement de données transforme les résultats pour obtenir le spectre de masse. Le traitement peut aussi comprendre une comparaison avec des spectres connus, la tabulation des résultats et l'enregistrement des données.

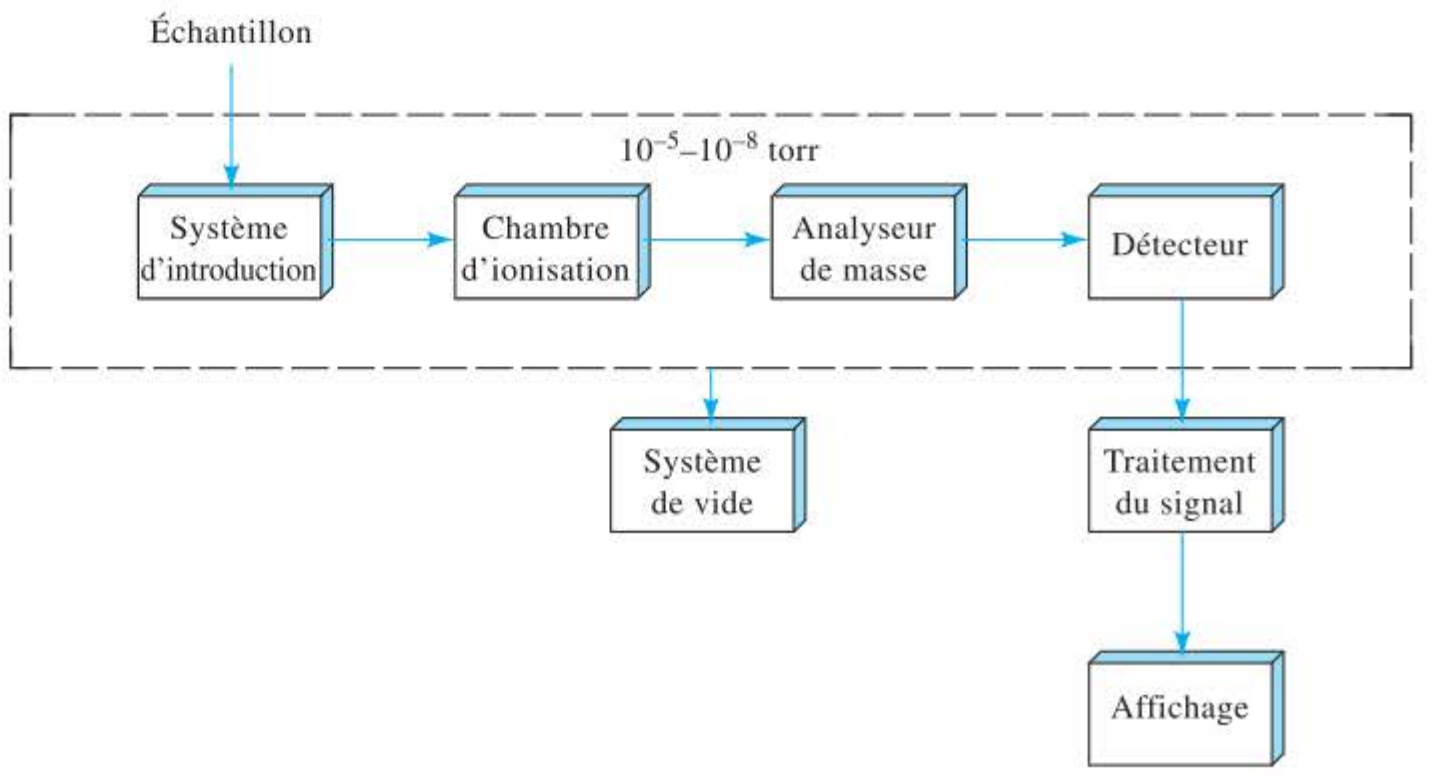


Figure 29-2 Composantes d'un spectromètre de masse.

TABLEAU 29-1

Analyseurs de masse pour la spectrométrie de masse

Type	Principe d'analyse
Secteur magnétique	Déviation des ions dans un champ magnétique. La trajectoire de l'ion dépend de la valeur de *m/z*.
Double focalisation	Focalisation électrostatique suivie d'une déviation dans un champ magnétique. La trajectoire dépend de la valeur de *m/z*.
Quadripolaire	Mouvement ionique dans des champs de courant continu et radiofréquencé. Seules quelques valeurs de *m/z* sont transmises.
Piégeage d'ions	Stockage d'ions dans un espace défini par des électrodes en anneau et en capuchon. Le champ électrique éjecte successivement des ions de *m/z* croissant.
Résonance de cyclotron des ions	Le piégeage d'ions dans une cellule cubique sous l'influence d'une tension de piégeage et d'un champ magnétique. La fréquence orbitale est inversement proportionnelle à la valeur de *m/z*.
Temps de vol	Des ions de même énergie cinétique entrent dans un tube de vol. La vitesse de vol et donc le temps nécessaire pour atteindre le détecteur dépendent de la masse.

Les spectromètres de masse ont besoin d'un système de vide élaboré pour maintenir une basse pression dans toutes les composantes sauf le traitement du signal et l'affichage. La basse pression assure une fréquence de collision relativement faible entre les diverses espèces présentes dans le spectromètre de masse, ce qui est vital pour la production et la conservation d'ions libres et d'électrons.

Les spectromètres de masse fonctionnent à basse pression pour que les ions et les électrons restent libres.

Dans les paragraphes suivants, on décrit d'abord les analyseurs de masse utilisés dans les spectromètres de masse. Ensuite, on considère les divers systèmes de transducteurs utilisés en spectrométrie de masse atomique et moléculaire. Le paragraphe 29C-1 contient la matière relative à la nature et l'utilisation des sources d'ions courantes pour les spectromètres de masse atomique, alors que le paragraphe 29D-2 décrit les sources d'ionisation des molécules.

29B-2 Les analyseurs de masse

Idéalement, un analyseur de masse devrait distinguer des différences de masse infimes et permettre simultanément le passage d'un nombre suffisant d'ions pour obtenir un courant mesurable. Comme ces deux propriétés ne sont pas totalement compatibles, il en est résulté divers compromis de conception dans les nombreux types d'analyseurs de masse. Le **tableau 29-1** donne six des analyseurs les plus courants. On décrit en détail les analyseurs à secteur électrique et magnétique, les analyseurs de masse quadripolaires et les systèmes à temps de vol. En spectrométrie de masse, on utilise plusieurs autres types d'analyseurs comme les spectromètres à piégeage d'ions et ceux à résonance de cyclotron des ions à transformée de Fourier.[1]

Résolution des spectromètres de masse

La capacité d'un spectromètre de masse à différencier des masses s'exprime généralement en termes de sa *résolution R* que l'on définit par

$$R = \frac{m}{\Delta m} \tag{29-1}$$

Une résolution de 100 signifie qu'on peut distinguer une masse nominale de 100 Da à une unité près.

où Δm est la différence de masse entre deux pics adjacents qui peut être résolue et m est la masse nominale du premier pic (on préfère parfois utiliser la masse moyenne de deux pics).

La résolution requise dans un spectromètre de masse dépend largement du but poursuivi. Par exemple, pour détecter les différences de masse entre des ions de même masse nominale comme $C_2H_4^+$, CH_2N^+, N_2^+ et CO^+ (tous ces ions ont une masse nominale de

[1] Pour des informations sur les spectromètres à piégeage d'ions et ceux à résonance de cyclotron des ions, voir D. A. Skoog, F. J. Holler et S. R. Crouch, *Principles of Instrumental Analysis*, 6e éd., Belmont, CA : Brooks/Cole, 2007, p. 369-373.

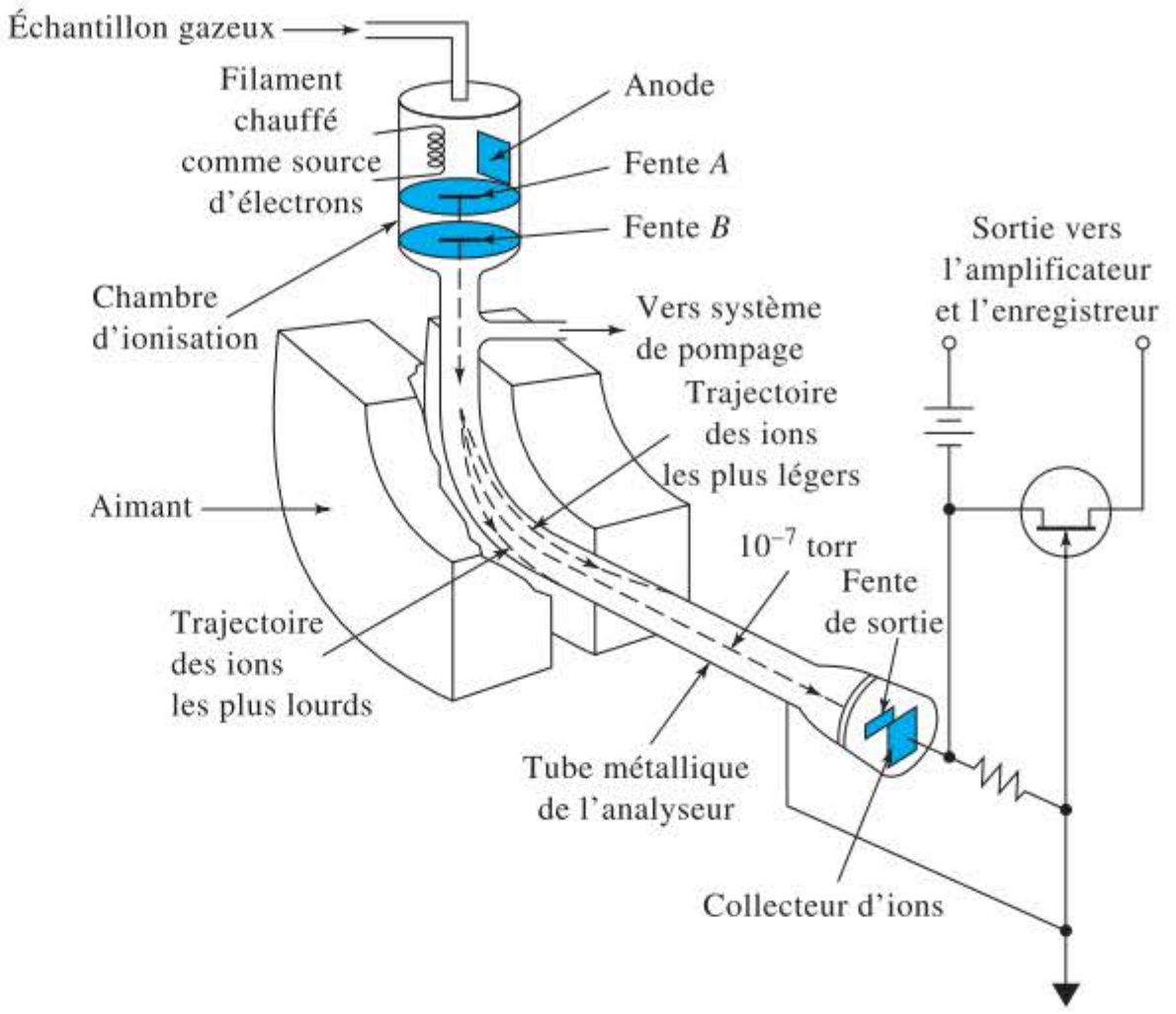


Figure 29-3 Schéma d'un spectromètre à secteur magnétique. L'énergie cinétique E d'un ion de masse m et de charge z sortant par la fente B vaut $zeV = \frac{1}{2}mv^2$. Si tous les ions ont la même énergie cinétique, les ions les plus lourds se déplacent à des vitesses plus faibles que les plus légers. Comme on le voit, la combinaison de la force centripète et de la force magnétique conduit à des trajectoires différentes pour des ions de masses différentes.

28 Da, mais des masses exactes respectives de 28,054, 28,034, 28,014 et 28,010 Da), il faut un appareil qui a une résolution de plusieurs milliers. D'autre part, on peut distinguer des ions de faible masse molaire ne différant que d'une unité de masse, comme NH_3^+ (m = 17) et CH_4^+ (m = 16), à l'aide d'un appareil qui a une résolution inférieure à 50. Les spectromètres commerciaux ont des résolutions comprises entre 500 et 500 000.

Les analyseurs à secteur magnétique[2]

Dans l'analyseur à secteur magnétique représenté sur la **figure 29-3**, la séparation se base sur la déviation des ions dans un champ magnétique. Les trajectoires prises par les ions dépendent de leur rapport m/z. En général, on modifie lentement le champ magnétique pour amener à un détecteur les ions de diverses valeurs de m/z. Dans le spectromètre de masse à double focalisation, un secteur électrique précède le secteur magnétique. Le champ électrostatique sert à focaliser un faisceau d'ions ayant une faible dispersion d'énergies cinétiques sur une fente qui conduit au secteur magnétique. Ces appareils peuvent atteindre une très grande résolution.

Les analyseurs de masse quadripolaires

L'analyseur de masse quadripolaire est constitué de quatre électrodes cylindriques, comme l'illustre la **figure 29-4**. Les analyseurs quadripolaires sont des filtres de masse qui ne laissent passer que les ions d'un certain rapport masse/charge. Le mouvement des ions dans les champs électriques constitue la base de la séparation. Les électrodes sont connectées deux à deux à une source de tension continue et à une source de radiofréquence (rf). En réglant les tensions, on crée un trajet stable pour les ions d'un certain rapport m/z qui peuvent traverser l'analyseur jusqu'au transducteur. Le spectre de masse s'obtient en balayant les tensions appliquées aux électrodes. Les analyseurs quadripolaires ont un débit relativement élevé, mais une faible résolution, de l'ordre de 1 Da, qui peut être suffisante dans beaucoup de formes de spectrométrie de masse élémentaire ou dans les cas où un spectromètre de masse sert à détecter des molécules séparées par chromatographie gazeuse ou liquide.

---

[2] Pour des informations sur les analyseurs de masse, voir D. A. Skoog, F. J. Holler et S. R. Crouch, *Principles of Instrumental Analysis*, 6e éd., Belmont, CA : Brooks/Cole, 2007, p. 366-373.

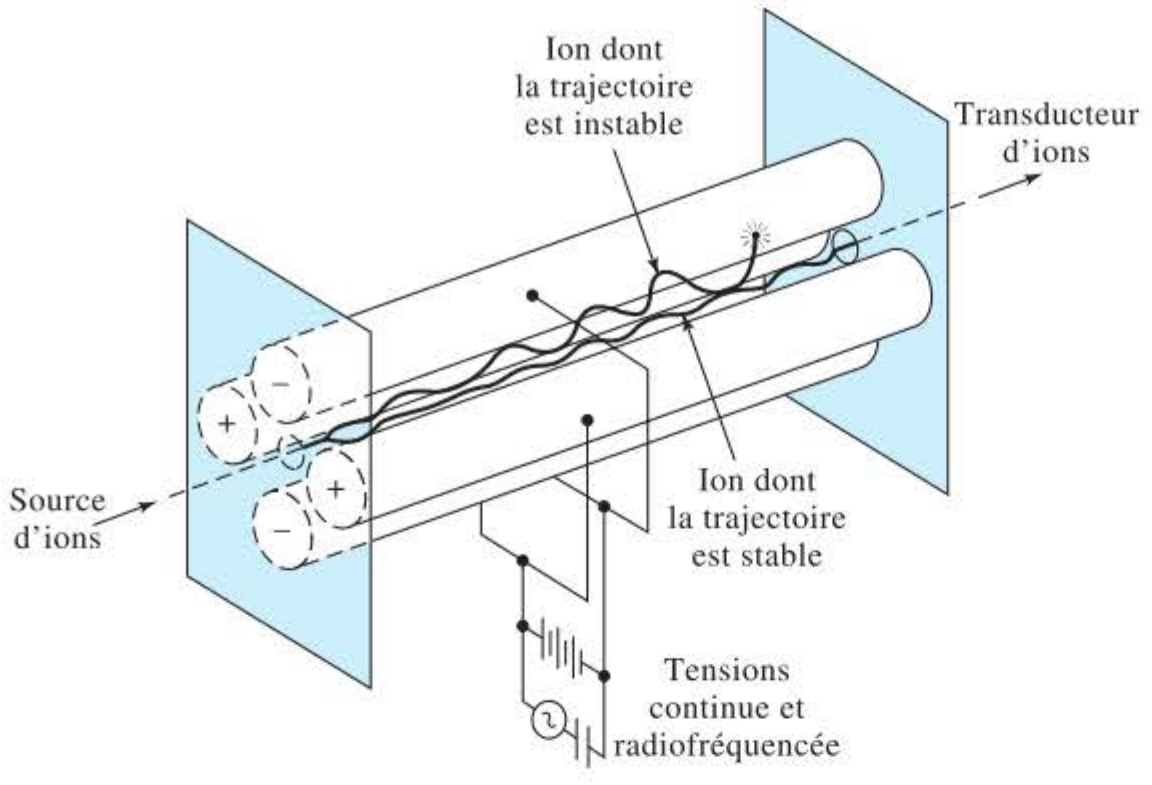


Figure 29-4 Analyseur de masse quadripolaire.

Les analyseurs de masse à temps de vol

Le spectromètre de masse à temps de vol (TOF)* représente une autre approche de l'analyse de masse. Dans un analyseur à temps de vol, on échantillonne rapidement un paquet d'ions qui ont des énergies cinétiques quasi identiques, et ces ions entrent dans une région en absence de champs. Puisque l'énergie cinétique E vaut $\frac{1}{2}mv^2$, la vitesse v est inversement proportionnelle à la masse, comme le montre l'équation 29-2 :

$$v = \sqrt{\frac{2E}{m}} \qquad (29\text{-}2)$$

Le temps requis pour que les ions parcourent une distance fixe jusqu'au détecteur est donc inversement proportionnel à leur masse. En d'autres termes, les ions qui ont un petit m/z arrivent au détecteur plus vite que ceux qui ont un plus grand m/z. Chaque valeur de m/z est ensuite détectée dans l'ordre. Les temps de vol sont très courts, ce qui conduit à des durées d'analyse de l'ordre de la microseconde.

Les appareils à temps de vol sont relativement simples et robustes, et ont une gamme de masses pratiquement illimitée. Toutefois, ces appareils ont une résolution et une sensibilité limitées. Par conséquent, leur usage est moins répandu que celui des analyseurs quadripolaires et à secteur magnétique.

29B-3 Les transducteurs pour la spectrométrie de masse

Plusieurs types de transducteurs d'ions s'utilisent en spectrométrie de masse.[3] Le transducteur le plus courant est le multiplicateur d'électrons, illustré sur la **figure 29-5**. Le multiplicateur d'électrons à dynodes séparées fonctionne comme le photomultiplicateur pour le rayonnement ultraviolet/visible présenté dans le paragraphe 25A-4. Quand des ions ou des électrons frappent une cathode de Cu-Be, ils causent l'émission d'électrons secondaires qui attaquent des dynodes que l'on maintient à des tensions positives de plus en plus élevées. On dispose de multiplicateurs d'électrons avec jusqu'à 20 dynodes qui peuvent multiplier la force du signal d'un facteur qui peut atteindre 10^7.

Les multiplicateurs d'électrons à dynode continue sont aussi répandus. Ce sont des appareils en forme de trompe façonnés en verre fortement dopé au plomb. On applique un potentiel de 1,8 à 2 kV sur toute la longueur du dispositif. Les ions qui frappent la surface éjectent des électrons qui rebondissent le long de la surface intérieure, en éjectant plus d'électrons à chaque impact.

---

*N.d.tr. : en anglais : *time-of-flight*.

[3] Pour des informations sur les transducteurs d'ions, voir D. A. Skoog, F. J. Holler et S. R. Crouch, *Principles of Instrumental Analysis*, 6e éd., Belmont, CA : Brooks/Cole, 2007, p. 284-287.

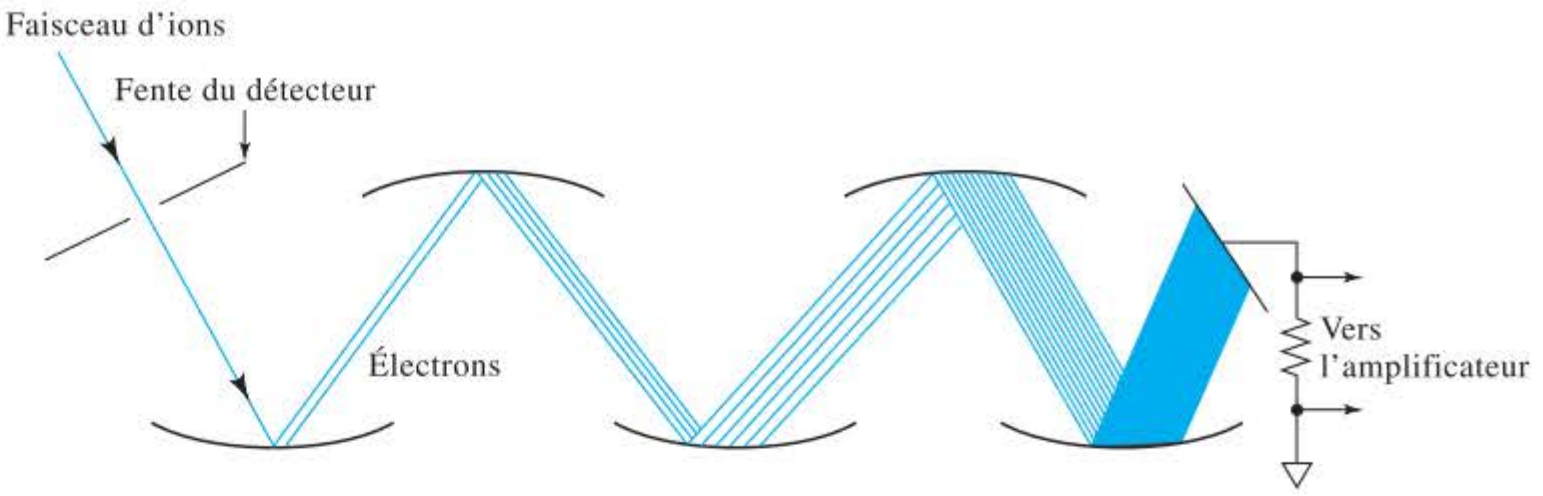


Figure 29-5 Multiplicateur d'électrons à dynodes séparées. À l'aide d'un diviseur de tension à plusieurs étages, on applique à chaque électrode une tension plus élevée qu'à la précédente.

En plus des transducteurs multiplicateurs d'électrons, on dispose aussi de transducteurs à cage de Faraday et de transducteurs à barrette pour la spectrométrie de masse. Comme en spectrométrie optique, les transducteurs à barrette permettent de déterminer simultanément des éléments à résolution multiple. On a également utilisé des barrettes de plaques à microcanaux et des barrettes micro-Faraday.

29C LA SPECTROMÉTRIE DE MASSE ATOMIQUE

La spectrométrie de masse atomique est connue depuis de nombreuses années, mais l'introduction du plasma à couplage inductif (ICP) dans les années 1970 et son développement pour la spectrométrie de masse[4] ont conduit à une large commercialisation par plusieurs sociétés d'appareillage de spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS). À ce jour, l'ICP-MS est une technique largement utilisée pour le dosage simultané de plus de 70 éléments en quelques minutes. La plus grande différence entre les spectrométries de masse atomique et moléculaire est la chambre d'ionisation. Pour la spectrométrie de masse atomique, la source d'ions doit être très énergétique pour transformer l'échantillon en simples ions et atomes en phase gazeuse. Dans la spectrométrie de masse moléculaire, la source d'ions est beaucoup moins énergétique et transforme l'échantillon en ions et fragments d'ions moléculaires.

29C-1 Les sources pour la spectrométrie de masse atomique

On a proposé plusieurs sources d'ionisation pour la spectrométrie de masse atomique. Le **tableau 29-2** reprend les sources d'ions les plus courantes et les analyseurs de masse utilisés habituellement avec eux.

Le plasma à couplage inductif

Le plasma à couplage inductif est décrit en détail dans le paragraphe 28B-2 en relation avec son utilisation en spectroscopie d'émission atomique. La géométrie axiale représentée sur la figure 28-7 s'utilise le plus souvent en ICP-MS. Dans les applications de

TABLEAU 29-2

Sources d'ionisation pour la spectrométrie de masse atomique

Nom	Acronyme	Sources d'ions atomiques	Analyseur de masse
Plasma à couplage inductif	ICPMS	Plasma d'argon à haute température	Quadripolaire
Plasma à courant continu	DCPMS	Plasma d'argon à haute température	Quadripolaire
Plasma induit par micro-ondes	MIPMS	Plasma d'argon à haute température	Quadripolaire
Étincelle	SSMS	Étincelle électrique à radiofréquence	Double focalisation
Décharge luminescente	GDMS	Plasma à décharge luminescente	Double focalisation

[4] R. S. Houk, V. A. Fassel, G. D. Flesch, H. J. Svec, A. L. Gray et C. E. Taylor, *Anal. Chem*, **1980**, *52*, 2283, **DOI** : 10:1021/ac50064a012.

MS, l'ICP sert à la fois d'atomiseur et d'ioniseur. On peut introduire les échantillons en solution à l'aide d'un nébuliseur conventionnel ou ultrasonique. Les échantillons solides peuvent être dissous en solution ou volatilisés à l'aide d'une étincelle à haute tension ou d'un laser surpuissant avant leur introduction dans l'ICP. Les ions formés dans le plasma sont ensuite introduits dans l'analyseur de masse, souvent quadripolaire, où ils sont triés selon leur rapport masse/charge et détectés.

L'extraction des ions du plasma peut constituer un problème technique majeur en ICP-MS. Alors qu'un ICP est à pression atmosphérique, un spectromètre de masse fonctionne sous haut vide, en général moins de 10^{-6} torr. L'interface entre l'ICP et le spectromètre de masse est donc critique pour garantir qu'une fraction importante des ions produits soit transportée dans l'analyseur de masse. L'interface se constitue généralement de deux cônes métalliques, l'**échantillonneur** et l'**écorceur**.* Chaque cône est percé d'un petit orifice (≈ 1 mm) qui permet aux ions de traverser l'optique ionique qui les guide ensuite vers l'analyseur de masse.[5] Le faisceau introduit dans le spectromètre de masse a environ la même composition ionique que la région du plasma dont les ions ont été extraits. La **figure 29-6** montre que les spectres ICP-MS sont souvent nettement plus simples que les spectres d'émission atomique ICP conventionnels. Le spectre ICP-MS représenté sur la figure est constitué d'une simple série de pics isotopiques pour chaque élément présent ainsi que de quelques pics ioniques en arrière-plan. Les ions du bruit de fond comprennent Ar^+, ArO^+, ArH^+, H_2O^+, O^+, O_2^+ et Ar_2^+ ainsi que des produits d'addition métal-argon. De plus, on trouve aussi quelques ions polyatomiques provenant des constituants de l'échantillon dans les spectres de masse ICP. Ces ions de bruit de fond peuvent interférer dans le dosage des analytes comme on le voit dans le paragraphe 29C-2.

Les appareils commerciaux pour l'ICP-MS sont sur le marché depuis 1983. On utilise les spectres ICP-MS pour identifier les éléments présents dans l'échantillon et pour les doser. En général, les analyses quantitatives sont basées sur des courbes d'étalonnage dans lesquelles le rapport du signal de l'ion de l'analyte à celui d'un étalon interne est porté en fonction de la concentration.

Autres sources d'ionisation pour la spectrométrie de masse atomique

Parmi les sources citées dans le tableau 29-2, la source à étincelle et la source à décharge luminescente ont attiré le plus d'attention. La spectrométrie de masse atomique à source à étincelle (SSMS)* a d'abord été introduite dans les années 30 comme technique générale d'analyse multi-élémentaire et d'analyse de traces d'isotopes. Cependant, ce n'est qu'en 1958 qu'apparut sur le marché le premier spectromètre de masse atomique à source à étincelle. Après un développement rapide dans les années 60, cette technique a décliné parallèlement à l'apparition de l'ICP-MS. Actuellement, la spectrométrie de masse atomique à source à étincelle est encore appliquée à des échantillons solides qu'il est difficile de dissoudre et d'analyser par ICP. De plus, on utilise des sources à étincelle conjointement avec les sources ICP pour volatiliser et atomiser des échantillons solides avant de les introduire dans le plasma.

Comme on l'a vu dans le paragraphe 28B-5, la source à décharge luminescente peut s'utiliser dans divers types de spectroscopie atomique. Outre l'atomisation des échantillons, elle produit aussi un nuage d'ions positifs d'analyte à partir d'échantillons solides. Ce dispositif est constitué d'un simple système fermé à deux électrodes contenant de l'argon à une pression de 0,1 à 10 torrs. Une tension de 5 à 15 kV, générée par une source de courant pulsé, est appliquée entre les électrodes, ce qui entraîne la formation d'ions positifs d'argon. Ces derniers sont ensuite accélérés vers la cathode qui est constituée par l'échantillon ou par un métal inerte sur lequel est déposé l'échantillon. Comme dans la lampe à cathode creuse (voir paragraphe 28D-2), des atomes de

Dans un système sous vide, on dit que deux chambres sont sous pompage différentiel si elles sont connectées par un petit orifice et qu'on y fait le vide à l'aide de deux pompes à vide différentes. Les pompes sont reliées aux chambres par de larges canalisations. Ce dispositif permet au gaz d'entrer dans une chambre avec peu de changement de pression dans la seconde.

*N.d.tr. : en anglais : *sampler* et *skimmer*.

[5]Pour plus d'informations, voir R. S. Houk, *Acc. Chem. Res.*, **1994**, *27*, 333, **DOI** : 10:1021/ar00047a003.

*N.d.tr. : en anglais : *spark source atomic mass spectrometry*.

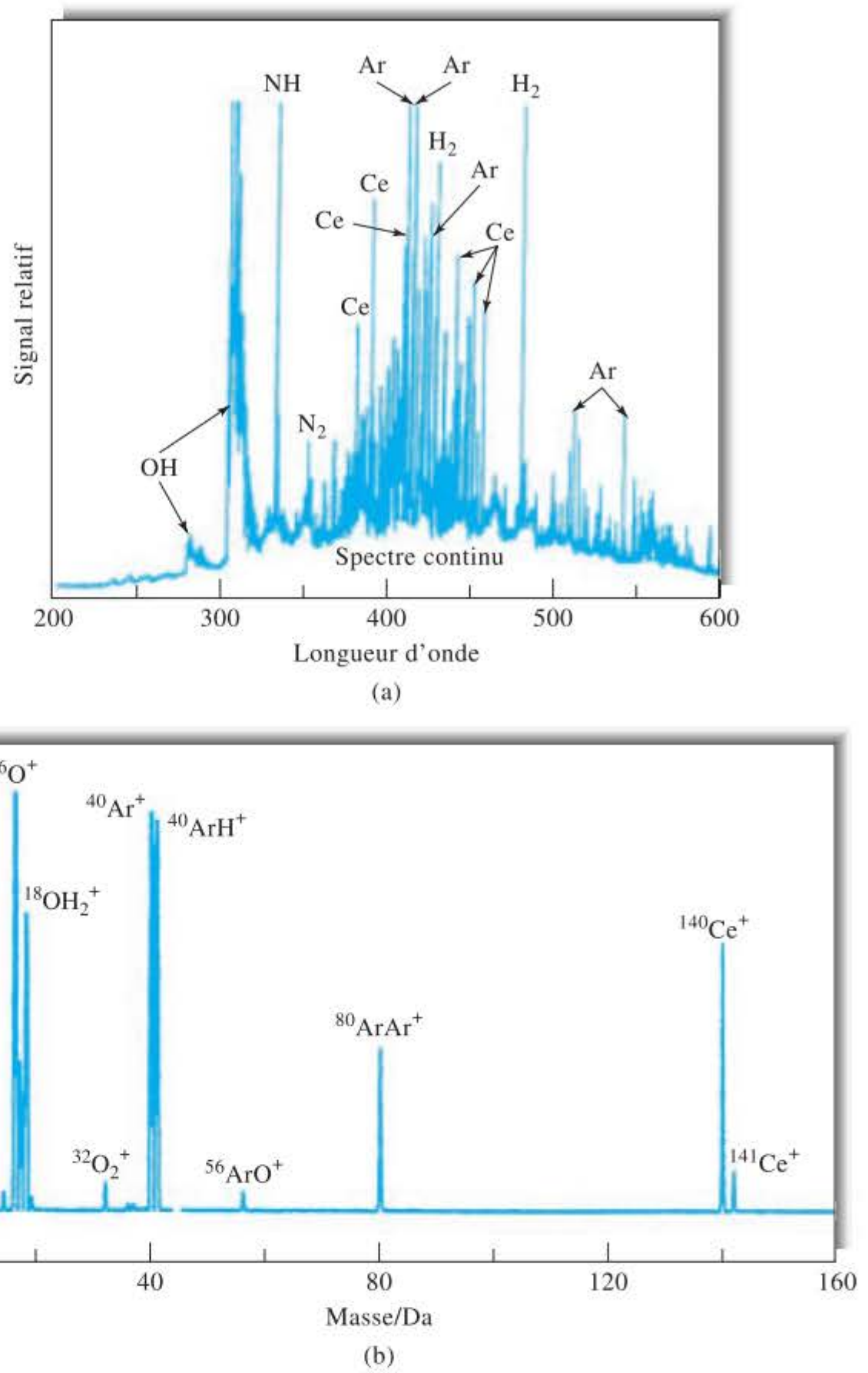


Figure 29-6 Comparaison du spectre d'émission atomique ICP pour 100 ppm de cérium (a) avec le spectre de masse ICP pour 10 ppm de cérium (b). (Adapté de M. Selby et G. M. Hieftje, *Amer. Lab.*, **1987**, *19*, 16.)

l'échantillon sont éjectés de la cathode dans l'espace entre les deux électrodes, où ils sont transformés en cations par collision avec des électrons ou des cations d'argon. Les ions d'analyte sont alors dirigés vers le spectromètre de masse par **pompage différentiel**. On filtre ensuite les ions dans un analyseur quadripolaire ou on les sépare par un secteur magnétique afin de les détecter et les doser. Les sources à étincelle, comme les sources à décharge luminescente, sont souvent utilisées avec des torches ICP. La décharge luminescente sert d'atomiseur et la torche ICP est l'ioniseur.

29C-2 Les spectres de masse atomique et les interférences

Les analyseurs de masse à haute résolution, comme les analyseurs à double focalisation, peuvent réduire ou éliminer beaucoup d'interférences spectrales en ICP-MS.

Puisque la source ICP prédomine en spectrométrie de masse atomique, on centre cette discussion sur l'ICP-MS. La simplicité des spectres ICP-MS, comme celui du cérium sur la figure 29-6b, a conduit les chercheurs dans ce domaine à espérer trouver une "méthode sans interférence". Malheureusement, cet espoir ne s'est pas réalisé dans des études ultérieures, et on a rencontré de sérieux problèmes d'interférence en spectrométrie de masse atomique, tout comme en spectroscopie atomique optique. Les interférences en spectrométrie de masse atomique sont de deux types : des interférences spectroscopiques et des effets de matrice. Les interférences spectroscopiques se produisent

quand une espèce ionique dans le plasma a la même valeur m/z qu'un ion d'analyte. La plupart de ces interférences proviennent d'ions polyatomiques, d'éléments qui ont des isotopes avec pratiquement la même masse, d'ions doublement chargés et d'ions d'oxydes réfractaires.[6] Les spectromètres à haute résolution peuvent réduire ou éliminer beaucoup de ces interférences.

Les effets de matrice deviennent sensibles à des concentrations supérieures à 500 à 1000 µg/mL. Habituellement, ces effets causent une réduction du signal de l'analyte, bien qu'on observe parfois des augmentations. En général, on peut minimiser ces effets en diluant l'échantillon, en modifiant la procédure d'introduction ou en séparant l'espèce interférente. On peut aussi utiliser un étalon interne approprié, un élément qui a presque la même masse et le même potentiel d'ionisation que l'analyte (voir paragraphe 8D-3).

29C-3 Applications de la spectrométrie de masse atomique

L'ICP-MS convient bien pour l'analyse multiélément et pour des dosages tels que des rapports isotopiques. Cette technique a un grand domaine d'application, typiquement de quatre puissances de dix, et produit des spectres qui sont, en général, plus simples et plus faciles à interpréter que les spectres d'émission optique. L'ICP-MS s'utilise largement dans l'industrie électronique et des semi-conducteurs, en géochimie, en analyse environnementale, en recherche biologique et médicale, et dans beaucoup d'autres domaines.

Les limites de détection de l'ICP-MS sont données dans le tableau 28-4, où on les compare avec celles de beaucoup d'autres méthodes spectrométriques atomiques. On peut détecter la plupart des éléments bien en dessous du ppb. Les appareils quadripolaires permettent de détecter le ppb sur tout leur domaine de masse. Les appareils à haute résolution peuvent couramment atteindre des limites de détection sous la partie par trillion grâce au bruit de fond extrêmement faible de ces appareils.

Les limites de détection des appareils ICP-MS quadripolaires sont souvent inférieurs à 1 ppb.

L'analyse quantitative s'effectue habituellement en préparant des courbes d'étalonnage à l'aide d'étalons externes. Pour compenser les dérives instrumentales, les instabilités et les effets de matrice, on ajoute habituellement un étalon interne aux étalons et à l'échantillon. On emploie parfois plusieurs étalons internes pour optimiser la correspondance entre les caractéristiques de l'étalon et des divers analytes.

Pour des solutions simples dont la composition est connue ou dont la matrice correspond aux étalons et aux échantillons, l'exactitude peut être meilleure que 2% pour des analytes à des concentrations 50 fois supérieures à la limite de détection. Pour des solutions de composition inconnue, l'exactitude est de l'ordre de 5%.

29D LA SPECTROMÉTRIE DE MASSE MOLÉCULAIRE

La spectrométrie de masse moléculaire a d'abord été utilisée pour les analyses chimiques routinières au début des années 40 lorsque l'industrie pétrolière a adopté cette technique pour l'analyse quantitative des mélanges d'hydrocarbures produits lors des craquages catalytiques. Au début des années 50, des chimistes ont commencé à adapter des appareils commerciaux à l'identification et à l'analyse structurale d'une grande variété de composés organiques. Cette utilisation du spectromètre de masse combinée à l'apparition de la résonance magnétique nucléaire et au développement de la spectrométrie infrarouge a révolutionné la manière d'identifier et de déterminer la structure des molécules organiques. Cette application de la spectrométrie de masse est encore extrêmement importante.

---

[6] Pour une discussion supplémentaire sur les interférences en ICP-MS, voir K. E. Jarvis, A. L. Gray et R. S. Houk, *Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*. Ch. 5. New York : Blackie, 1992 ; G. Horlick et Y. Shao, dans *Inductively Coupled Plasma in Analytical Atomic Spectrometry*, 2e éd., A. Montaser et D. W. Golightly, éds., New York : VCH-Wiley, 1992, p. 571-596.

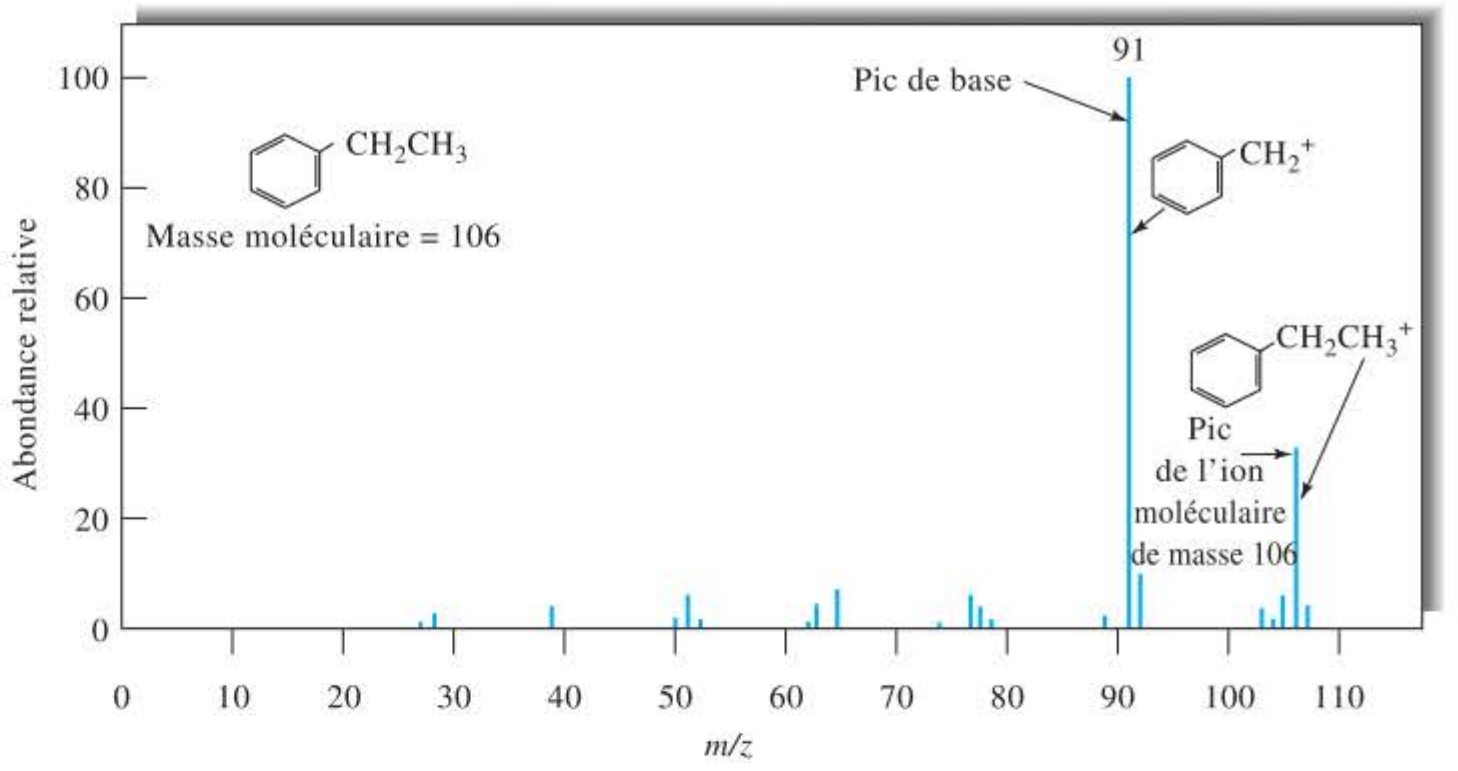


Figure 29-7 Spectre de masse de l'éthylbenzène.

Les applications de la spectrométrie de masse moléculaire ont changé de manière spectaculaire dans les années 80 suite à la mise au point de méthodes permettant de produire des ions à partir de molécules non volatiles ou thermiquement instables, comme celles que l'on rencontre fréquemment dans les sciences biologiques. Depuis environ 1990, il y a eu une croissance explosive dans le domaine de la spectrométrie de masse en biologie, résultat de ces nouvelles techniques d'ionisation. Actuellement, on utilise la spectrométrie de masse pour déterminer la structure des polypeptides, des protéines et d'autres biopolymères de masse moléculaire élevée.

On étudie ici la nature des spectres de masse moléculaire et les types d'informations que l'on peut obtenir. On décrit les sources d'ionisation couramment utilisées avec l'appareillage de spectrométrie de masse. Enfin, on décrit plusieurs applications courantes.[7]

29D-1 Les spectres de masse moléculaire

La **figure 29-7** illustre la présentation habituelle des données obtenues par spectrométrie de masse. L'analyte est l'éthylbenzène qui a une masse moléculaire nominale de 106 Da. Pour obtenir ce spectre, on bombarde de la vapeur d'éthylbenzène par un faisceau d'électrons, ce qui provoque la perte d'un électron de l'analyte et donne naissance à l'ion moléculaire $M^{\bullet+}$ selon la réaction

$$C_6H_5CH_2CH_3 + e^- \rightarrow C_6H_5CH_2CH_3^{\bullet+} + 2e^- \qquad (29\text{-}3)$$

L'espèce chargée $C_6H_5CH_2CH_3^{\bullet+}$ est l'**ion moléculaire**. Comme l'indique le point, l'ion moléculaire est un ion radicalaire qui a la même masse moléculaire que la molécule.

Des pics d'ions issus de fragmentations peuvent dominer les spectres de masse moléculaires.

La collision entre les ions énergétiques et les molécules d'analyte confère en général assez d'énergie aux molécules pour qu'elles atteignent un état excité. La relaxation se produit souvent par fragmentation d'une partie des ions moléculaires pour former des ions de masse plus faible. Par exemple, dans le cas de l'éthylbenzène, le produit majeur est $C_6H_5CH_2^+$ qui résulte de la perte d'un groupe CH_3. Il se forme également des fragments positifs plus petits en plus faibles quantités.

Les ions positifs produits lors de l'impact électronique sont attirés à travers la fente d'un spectromètre de masse où ils sont séparés selon leur rapport *m/z* et donnent naissance à un spectre de masse en forme d'histogramme. Notez sur la figure 29-7 que l'on

[7] Pour une discussion détaillée sur la spectrométrie de masse, voir D. M. Desiderio et N. M. Nibbering, éds., *Mass Spectrometry : Instrumentation, Interpretation, and Applications,* Hoboken, NJ : 2007 ; J. T. Watson et O. D. Sparkman, *Introduction to Mass Spectrometry : Instrumentation, Applications and Strategies for Data Interpretation*, 4e éd., Chichester, UK : Wiley, 2007 ; R. M. Smith, *Understanding Mass Spectra : A Basic Approach*, 2e éd., New York : Wiley, 2004.

a attribué arbitrairement la valeur 100 à l'intensité du pic le plus haut, appelé **pic de base**, à $m/z = 91$. Les hauteurs des autres pics sont ensuite calculées en pourcentage de la hauteur du pic de base.

29D-2 Les sources d'ions

Le point de départ d'une analyse par spectrométrie de masse est la formation d'ions gazeux d'analyte, donc les possibilités et les utilisations de la méthode sont dictées par le processus d'ionisation. L'allure du spectre de masse d'une molécule donnée dépend énormément de la méthode de formation des ions. Le **tableau 29-3** cite plusieurs sources d'ions utilisées en spectrométrie de masse moléculaire.[8] Notez que ces méthodes peuvent être classées en deux catégories principales : les **sources en phase gazeuse** et les **sources par désorption**. Avec une source en phase gazeuse, la vaporisation de l'échantillon précède l'ionisation. Avec une source par désorption, l'échantillon à l'état solide ou liquide est directement transformé en ions gazeux. Les sources par désorption présentent l'avantage de pouvoir s'appliquer à des échantillons non volatils et thermiquement instables. Actuellement, les spectromètres de masse commerciaux sont équipés d'accessoires qui permettent d'utiliser plusieurs sources interchangeables.

La plupart des sources d'ions pour la spectrométrie de masse moléculaire sont des sources en phase gazeuse ou des sources par désorption.

La source la plus utilisée est la source à impact électronique (EI). Dans ce cas, on bombarde des molécules par un faisceau d'électrons à haute énergie, ce qui forme des ions positifs, des ions négatifs et des espèces neutres. Les ions positifs sont dirigés vers l'analyseur par répulsion électrostatique.

La majorité des catalogues de spectres de masse contiennent des spectres de masse obtenus en utilisant une ionisation à impact électronique.

En EI, le faisceau d'électrons est tellement énergétique qu'il se forme beaucoup de fragments. Toutefois, ces fragments sont très utiles pour identifier l'espèce moléculaire qui entre dans le spectromètre de masse. Les spectres de masse de beaucoup de catalogues de MS ont été obtenus en utilisant des sources à impact électronique.

Il y a eu beaucoup d'études dans le domaine de l'échantillonnage à température ambiante et des sources d'ionisation pour la spectrométrie de masse.[9] Ces sources utilisent beaucoup de méthodes d'ionisation reconnues comme l'ESI, la CI et les plasmas, mais dans un environnement à ionisation directe, à l'air libre. Cet environnement permet une ionisation avec un prétraitement minimum des échantillons de taille et de forme peu communes qu'on ne peut pas étudier facilement dans les conditions de ultra haut vide. Il existe un grand choix de techniques MS, mais les principales techniques sont la nébulisation électrostatique par désorption (DESI) et l'analyse directe en temps réel (DART). De plus, l'ionisation par sonde plasma à basse température (LTP), l'ionisation ambiante par pulvérisation sonique (EASI) et l'ionisation par nébulisation électrostatique par ablation laser (LAESI) sont prometteuses.

TABLEAU 29-3

Sources d'ionisation pour la spectrométrie de masse moléculaire

Type	Nom et acronyme	Méthode d'ionisation	Type de spectre
Phase gazeuse	Impact électronique (EI)	Électrons énergétiques	Diagrammes de fragmentation
	Ionisation chimique (CI)	Ions gazeux réactifs	Adduction de protons, peu de fragments
Désorption	Bombardement par atomes rapides (FAB)	Faisceau atomique énergétique	Ions moléculaires et fragments
	Désorption/ionisation laser assistée par matrice (MALDI)	Photons à haute énergie	Ions moléculaires, ions à charges multiples
	Ionisation par spray électronique (ESI)	Un champ électrique forme un spray chargé qui désolvate	Ions moléculaires à charges multiples

[8] Pour plus d'informations sur les sources d'ions modernes, voir D. A. Skoog, F. J. Holler et S. R. Crouch, *Principles of Instrumental Analysis*, 6e éd., Belmont, CA : Brooks/Cole, 2007, p. 551-563 ; J. T. Watson et O. D. Sparkman, *Introduction to Mass Spectrometry : Instrumentation, Applications and Strategies for Data Interpretation*, 4e éd., Chichester, UK : Wiley, 2007.

[9] G. A. Harris, A. S. Galhena et F. M. Fernandez, *Anal. Chem*, **2011**, *83*, 4508, **DOI** : 10:1021/ac200918u.

29D-3 Appareillage de spectrométrie de masse moléculaire

Les spectromètres de masse moléculaire suivent le schéma de la figure 29-2. On se focalise ici sur les composantes des spectromètres de masse moléculaire qui diffèrent des spectromètres de masse atomique décrits dans le paragraphe 29C.

Les systèmes d'admission[10]

Le système d'admission a pour but d'introduire un échantillon représentatif dans la chambre d'ionisation tout en y maintenant un vide adéquat. La plupart des spectromètres de masse modernes sont équipés de plusieurs systèmes d'admission permettant d'analyser divers types d'échantillons. Les principaux systèmes d'admission peuvent être classés en **introduction à partir d'un réservoir**, **sonde d'introduction directe**, **introduction d'effluents de chromatographie** ou **d'électrophorèse capillaire**.

La méthode la plus courante pour introduire des liquides et des gaz se fait à partir d'un réservoir.

Le système d'admission classique (et le plus simple) est du type à réservoir : l'échantillon est volatilisé à l'extérieur de la chambre d'ionisation sous vide dans laquelle il peut ensuite s'infiltrer. Les liquides et les gaz peuvent être introduits de cette manière.

Les solides peuvent être placés sur la pointe d'une sonde, introduits dans la chambre sous vide et évaporés ou sublimés par chauffage. Les liquides non volatils peuvent être introduits à l'aide de systèmes à flux contrôlé, ou peuvent être désorbés d'une surface sur laquelle on les a déposés sous forme de film mince. En général, les échantillons de spectrométrie de masse moléculaire doivent être purs parce que la fragmentation qui se produit rend difficile l'interprétation du spectre de masse des mélanges. La chromatographie gazeuse (voir chapitre 32) est une manière idéale d'introduire des mélanges parce que les composants sont séparés avant leur introduction dans le spectromètre de masse. La combinaison de la chromatographie gazeuse et de la spectrométrie de masse est souvent appelée GC-MS. La **figure 29-8** montre le schéma d'un appareil de GC-MS. La chromatographie liquide à haute performance et l'électrophorèse capillaire peuvent aussi être couplées à un spectromètre de masse à l'aide d'interfaces spécialisées.

Les analyseurs de masse

Tous les analyseurs de masse cités dans le tableau 29-1 sont utilisés en spectrométrie de masse moléculaire. L'analyseur de masse quadripolaire s'emploie couramment avec les systèmes GC-MS. Les spectromètres à très haute résolution (à secteur magnétique, à double focalisation, à temps de vol, à transformée de Fourier) s'utilisent souvent lorsqu'il faut analyser des diagrammes de fragmentation à des fins de structure ou d'identification.

La **spectrométrie de masse en tandem**, aussi appelée **spectrométrie de masse-spectrométrie de masse** (MS-MS), est une technique qui permet d'obtenir le spectre de masse d'un ion présélectionné ou fragmenté. La **figure 29-9** illustre le concept de base. Dans un spectromètre de masse en tandem, une source d'ionisation produit des ions

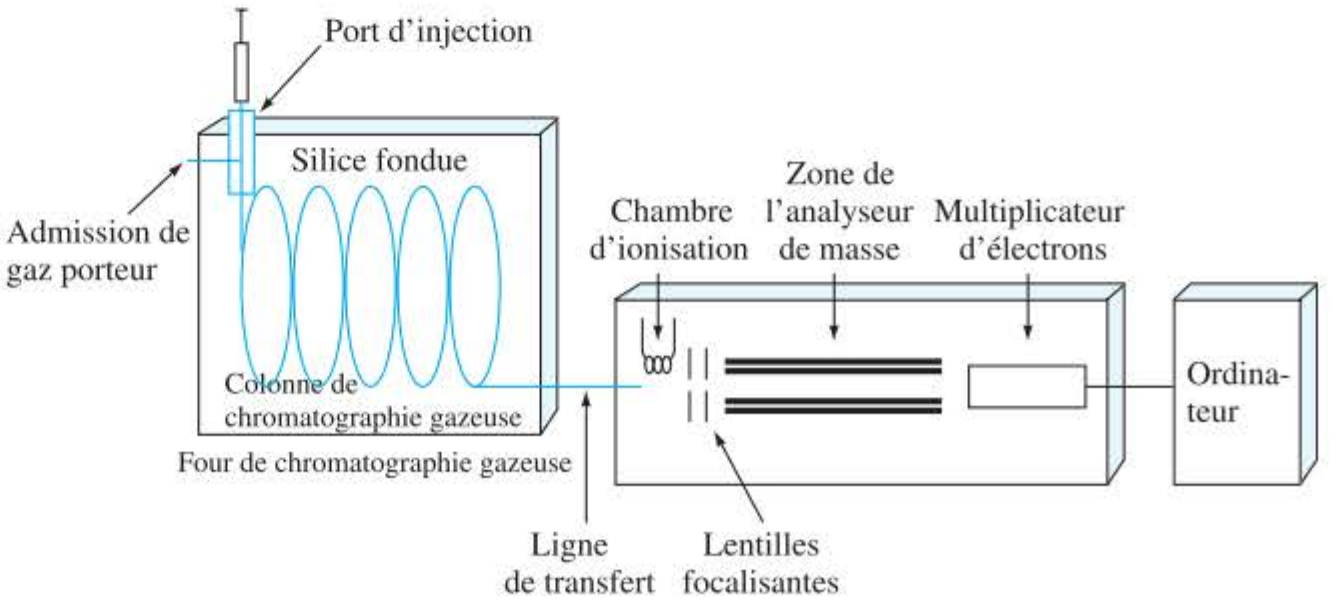


Figure 29-8 Schéma d'un appareil GC-MS. L'effluent du GC passe dans l'admission du spectromètre de masse, où les molécules du gaz sont ionisées et fragmentées, analysées et détectées.

[10] Pour plus d'informations sur les systèmes d'admission, voir D. A. Skoog, F. J. Holler et S. R. Crouch, *Principles of Instrumental Analysis*, 6e éd., Belmont, CA : Brooks/Cole, 2007, p. 564-566.

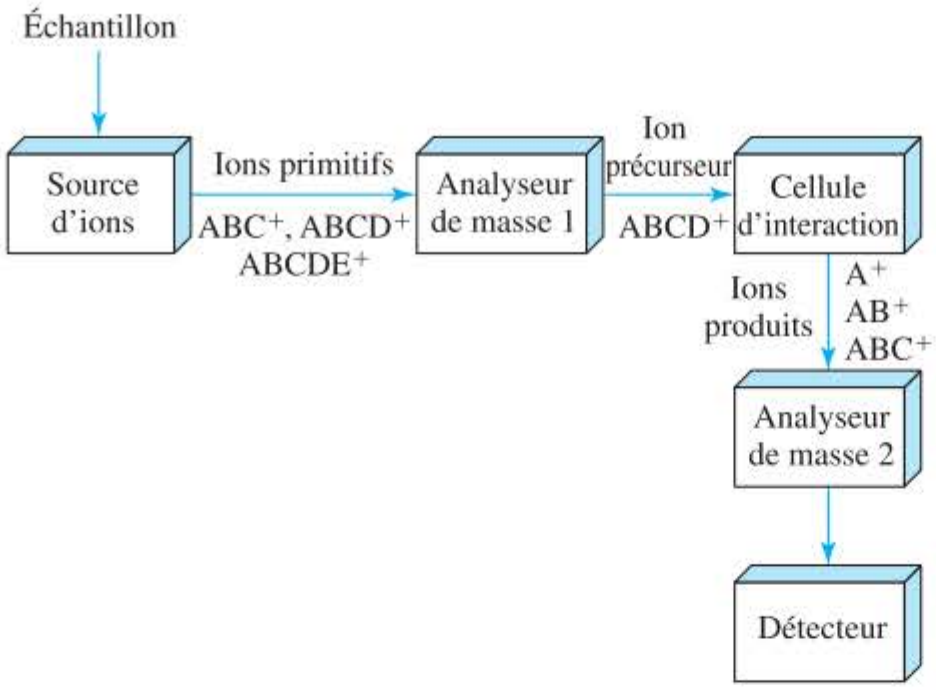


Figure 29-9 Schéma d'un spectromètre de masse en tandem.

moléculaires et des ions fragmentaires. Ceux-ci sont ensuite introduits dans le premier analyseur de masse qui sélectionne un ion particulier (**ion parent** ou **précurseur**) et l'envoie dans la cellule d'interaction où l'ion précurseur peut se décomposer spontanément, réagir avec un gaz de collision ou interagir avec un faisceau laser intense pour former des fragments (**ions fils** ou **produits**). Ces ions sont ensuite analysés selon leur masse par un second analyseur de masse et détectés par le détecteur d'ions.

Avec un spectromètre de masse en tandem, on peut obtenir plusieurs types de spectres différents. Les **spectres d'ions produits** sont obtenus en maintenant l'analyseur de masse 1 à une valeur fixe tout en balayant l'analyseur de masse 2 qui se comporte comme sélecteur de masse pour l'ion précurseur. Un **spectre d'ion précurseur** s'obtient en balayant l'analyseur de masse 1 et en sélectionnant un ion produit donné avec l'analyseur de masse 2. Si les deux analyseurs de masse balaient simultanément le domaine de masse en maintenant constante une petite différence de masse entre les ions filtrés par chacun d'eux, on peut obtenir un **spectre de perte neutre**, que l'on peut utiliser, par exemple, pour identifier les valeurs de *m/z* de tous les ions qui perdent une même molécule neutre, comme l'eau. Enfin, on peut obtenir un **spectre MS-MS tridimensionnel** complet en enregistrant un spectre d'ion produit pour chaque ion précurseur choisi, c'est-à-dire en balayant l'analyseur de masse 2 pour diverses positions de l'analyseur de masse 1.

Avec un spectromètre de masse en tandem, on peut obtenir plusieurs types de spectres différents.

La spectrométrie de masse en tandem peut fournir une énorme quantité d'informations et a permis l'élucidation structurale ainsi que l'analyse de mélanges. La spectrométrie de masse conventionnelle des mélanges nécessite habituellement une séparation chromatographique ou électrophorétique pour présenter un seul composé à la fois au spectromètre de masse.

29D-4 Applications de spectrométrie de masse moléculaire

Les applications de la spectrométrie de masse moléculaire sont tellement nombreuses et étendues qu'il est impossible de les décrire brièvement de manière adéquate. Le **tableau 29-4** cite plusieurs des applications les plus importantes pour donner une idée des possibilités de la spectrométrie de masse. On décrit certaines de ces applications dans ce paragraphe.

Identification des composés purs

Le spectre de masse d'une substance pure fournit plusieurs types d'informations utiles pour son identification. La première est la masse moléculaire du composé, et la deuxième est sa formule moléculaire. De plus, l'étude des schémas de fragmentation révélés par le spectre de masse permet souvent de conclure à la présence ou à l'absence de divers groupements fonctionnels. Enfin, on peut souvent établir l'identité réelle d'un composé en comparant son spectre de masse avec ceux de composés connus jusqu'à ce qu'on trouve une concordance parfaite.

TABLEAU 29-4

Applications de spectrométrie de masse moléculaire
Détermination de la structure de molécules organiques et biologiques
Détermination de la masse moléculaire de peptides, de protéines et d'oligonucléotides
Identification des composantes en chromatographie sur papier et sur couches minces
Détermination des séquences d'acides aminés dans les polypeptides et les protéines
Détection et identification de composés séparés par chromatographie et électrophorèse capillaire
Identification de drogues et de leurs métabolites dans le sang, l'urine et la salive
Contrôle des gaz dans la respiration d'un patient pendant une intervention chirurgicale
Test de la présence de dopants dans le sang lors de compétitions sportives et de courses de chevaux
Datation d'échantillons archéologiques
Analyse de particules d'aérosols
Dosage des résidus de pesticides dans la nourriture
Contrôle des produits organiques volatils dans l'eau de distribution

Analyse des mélanges

Bien que constituant un puissant outil d'identification de composés purs, la spectrométrie de masse est d'utilisation plus limitée dans l'analyse de mélanges sauf les plus simples, en raison de la production d'un très grand nombre de fragments de *m/z* différents. Comme il est souvent impossible d'interpréter le spectre complexe résultant, on a développé des techniques dans lesquelles le spectromètre de masse est couplé à différents systèmes de séparation efficaces. Si au moins deux techniques ou appareils analytiques sont combinés pour obtenir un dispositif plus efficace, la méthodologie résultante est souvent appelée une **méthode couplée**.

La chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS) constitue l'un des outils le plus puissant pour l'analyse des mélanges organiques ou biochimiques complexes. Dans cette application, on relève les spectres des composés dès leur sortie de la colonne chromatographique. Ces spectres sont ensuite stockés dans un ordinateur en vue de leur traitement ultérieur. La spectrométrie de masse peut aussi être couplée à la chromatographie en phase liquide (LC-MS) pour analyser des échantillons qui contiennent des constituants non volatils.

La spectrométrie de masse en tandem présente quelques avantages de la GC-MS et de la LC-MS, et est nettement plus rapide. Alors que les séparations sur colonne chromatographique sont terminées en quelques minutes à quelques heures, des séparations en tandem aussi satisfaisantes s'effectuent en quelques millisecondes. De plus, les techniques chromatographiques nécessitent la dilution de l'échantillon avec un grand excès de phase mobile et l'élimination ultérieure de la phase mobile, ce qui augmente fortement la probabilité d'introduire des interférences. Par conséquent, la spectrométrie de masse en tandem est potentiellement plus sensible que chacune des techniques chromatographiques couplées parce que le bruit chimique qui lui est associé est généralement plus petit. Un inconvénient courant de la spectrométrie de masse en tandem par rapport aux deux autres méthodes chromatographiques est le coût plus élevé de l'équipement ; cette différence semble se réduire avec le développement de l'usage des spectromètres de masse en tandem.

Pour certains mélanges complexes, la combinaison de GC ou LC et MS ne permet pas une résolution suffisante. Ces dernières années, on a pu coupler les méthodes chromatographiques avec les spectromètres de masse en tandem pour former des systèmes GC-MS-MS et LC-MS-MS.

Dosages quantitatifs

Les applications de la spectrométrie de masse en analyse quantitative sont classées en deux catégories. La première est le dosage d'espèces moléculaires ou de familles

d'espèces moléculaires dans des échantillons organiques, biologiques et parfois inorganiques. Plusieurs de ces applications sont données dans le tableau 29-4. La seconde catégorie est le dosage d'éléments présents dans des échantillons inorganiques, et plus rarement organiques et biologiques, comme on le voit dans le paragraphe 29C-3.

SUR LE WEB

Utilisez un moteur de recherche pour trouver la "spectrométrie de masse à distance de vol" *(DOF* pour *distance of flight*). Recherchez un brevet découlant de l'approche DOF. À qui ce brevet a-t-il été attribué ? Décrivez cette technique et en quoi elle diffère de la méthode à temps de vol (*TOF* pour *time of flight*). Quels sont ses avantages et ses inconvénients ? Peut-on utiliser la méthode DOF en tandem avec un dispositif de MS ? Décrivez comment on pourrait coupler un spectromètre DOF avec un analyseur TOF pour obtenir un spectre bidimensionnel complet ion précurseur/ion produit.

QUESTIONS ET PROBLÈMES

29-1. Définissez
- *(a) dalton
- (b) filtre de masse quadripolaire
- *(c) masse nominale
- (d) analyseur à secteur
- *(e) analyseur à temps de vol
- (f) multiplicateur d'électrons

29-2. Citez trois caractéristiques des plasmas à couplage inductif (ICP) qui les rendent appropriés pour la spectrométrie de masse atomique.

***29-3.** Quelle fonction assure la torche ICP en spectrométrie de masse ?

29-4. Que sont l'abscisse et l'ordonnée d'un spectre de masse ordinaire ?

***29-5.** Quels types d'interférences rencontre-t-on en ICP-MS ?

29-6. À quoi sert un étalon interne en ICP-MS ?

***29-7.** Pourquoi les limites de détection en ICP-MS sont-elles généralement plus basses avec les spectromètres de masse à double focalisation qu'avec les spectromètres de masse quadripolaires ?

29-8. En quoi diffèrent les sources d'ionisation en phase gazeuse et à désorption ? Quels sont les avantages de chacun ?

***29-9.** Pourquoi des fragments sont-ils souvent produits avec l'ionisation à impact électronique (EI) ?

29-10. Expliquez pourquoi il est beaucoup plus facile de coupler un chromatographe gazeux à un spectromètre de masse que de coupler un chromatographe liquide à un spectromètre de masse.

***29-11.** Quelle est la différence entre un ion précurseur et un ion produit en spectrométrie de masse en tandem ?

29-12. Certaines sources d'ionisation, connues comme sources d'ionisation douces, ne produisent pas autant de fragments qu'une source à impact électronique, qui est une source d'ionisation dure. Quel type de source d'ionisation (dure ou douce) convient le mieux pour la détermination de la structure ? Lequel pour la détermination de la masse moléculaire ? Lequel pour l'identification d'un composé ? Donnez votre raisonnement avec votre réponse.

29-13. Problème-défi.

(a) L'énergie cinétique E conférée à un ion de masse m portant une charge z dans un analyseur à temps de vol vaut $zeV = \frac{1}{2}mv^2$, où e est la charge de l'électron, V la différence de potentiel et v la vitesse de l'ion. Si le tube de vol a une longueur L, montrez que le temps de vol t_F est donné par

$$t_F = L\sqrt{\frac{m}{2zeV}}$$

(b) Un ion M^+ a une masse de 286,1930 Da. Quelle est la masse de cet ion en kg ?

(c) Montrez qu'une énergie cinétique de 1 eV est égale à $1{,}6 \cdot 10^{-19}$ kg m^2 s^{-2}.

(d) Si l'ion reçoit une énergie cinétique de 3000 eV avant son introduction dans un tube de vol, quelle est sa vitesse en m/s ?

(e) Si le tube de vol a une longueur de 1,5 m, combien de temps faut-il pour que l'ion atteigne le détecteur au bout du tube de vol ?

(f) Que vaudrait la durée de vol pour un ion d'impureté ayant une masse de 285,0410 Da ?

(g) Quelle résolution permettrait de séparer M^+ de l'impureté ?

PARTIE VI

Cinétique et séparations

Chapitre 30
Les méthodes cinétiques d'analyse

Chapitre 31
Introduction aux séparations analytiques

Chapitre 32
La chromatographie en phase gazeuse

Chapitre 33
La chromatographie liquide à haute performance

Chapitre 34
Quelques méthodes de séparation

CHAPITRE 30

Les méthodes cinétiques d'analyse

Les voitures actuelles sont équipées de pots catalytiques à trois voies pour réduire à des niveaux acceptables les émissions d'oxydes d'azote, d'hydrocarbures imbrûlés et de monoxyde de carbone. Le pot catalytique doit oxyder le CO et les hydrocarbures imbrûlés en CO_2 et H_2O, et réduire les oxydes d'azote en N_2 gazeux. Il faut donc utiliser deux catalyseurs différents, un pour l'oxydation et un pour la réduction. La photo montre trois types de pots catalytiques. Beaucoup de voitures utilisent la structure en nid d'abeille en bas à droite pour augmenter l'exposition des catalyseurs aux gaz d'échappement. Les catalyseurs sont généralement des métaux tels que le platine, le rhodium ou le palladium.

On peut doser la quantité de catalyseur en mesurant la variation de vitesse d'une réaction chimique. Les méthodes catalytiques, qui sont parmi les plus sensibles de toutes les méthodes analytiques, sont utilisées pour doser des traces de métaux dans l'environnement, de produits organiques dans de nombreux échantillons et d'enzymes dans des systèmes biologiques.

© Raymond Reuter/Sygma/Corbis

Les méthodes cinétiques d'analyse diffèrent fondamentalement des méthodes d'équilibre, ou thermodynamiques, qui ont été traitées dans les chapitres précédents. Dans les ***méthodes cinétiques****, on effectue les mesures dans des conditions dynamiques où les concentrations des réactifs et des produits varient au cours du temps. Par contre, les méthodes thermodynamiques s'appliquent à des systèmes qui ont atteint un équilibre ou un état stationnaire de sorte que les concentrations sont fixes.*

Dans les **méthodes cinétiques**, on effectue des mesures pendant que la réaction évolue. Dans les **méthodes d'équilibre**, on effectue des mesures dans des conditions d'équilibre ou d'état stationnaire.

La distinction entre ces deux types de méthodes est illustrée sur la ***figure 30-1*** *qui montre l'avancement de la réaction*

$$A + R \rightleftharpoons P \qquad (30\text{-}1)$$

où A *représente l'analyte,* R *le réactif et* P *le produit. Les méthodes thermodynamiques s'utilisent dans le domaine des temps supérieurs à $t_{éq}$, quand les concentrations des réactifs et des produits sont constantes et le système chimique est à l'équilibre. Par contre, les méthodes cinétiques s'utilisent dans l'intervalle de temps compris entre 0 et $t_{éq}$, quand les concentrations des réactifs et des produits changent continuellement.*

Dans les méthodes cinétiques, la sélectivité résulte du choix des réactifs et des conditions qui induisent des différences entre les vitesses de réaction de l'analyte et d'interférences potentielles. Dans les méthodes thermodynamiques, la sélectivité résulte du choix des réactifs et des conditions qui induisent des différences entre les constantes d'équilibre.

Les méthodes cinétiques permettent d'accroître considérablement le nombre de réactions chimiques qui peuvent être utilisées dans un but analytique, car elles permettent d'utiliser des réactions qui sont trop lentes ou trop incomplètes pour

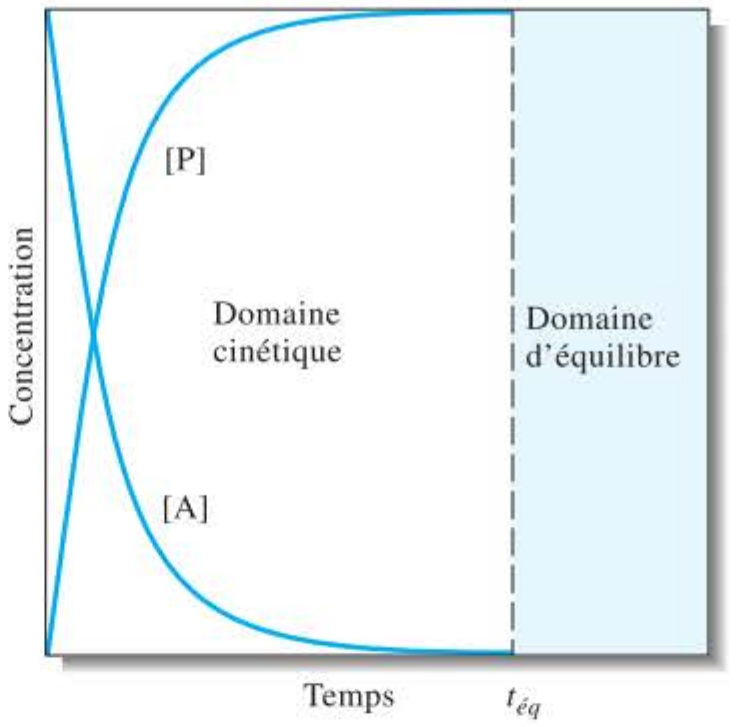


Figure 30-1 Variation de [A], la concentration de l'analyte, et de [P], la concentration du produit, en fonction du temps. Jusqu'au temps $t_{éq}$, les concentrations des réactifs et des produits changent continuellement. C'est le régime cinétique. Après le temps $t_{éq}$, les concentrations des réactifs et des produits sont constants.

les méthodes basées sur la thermodynamique. Les méthodes cinétiques peuvent se baser sur des réactions de complexation, des réactions acido-basiques, des réactions rédox et de nombreuses autres. Beaucoup de méthodes cinétiques sont basées sur des réactions catalysées. Dans un type de méthode catalytique, l'analyte est le catalyseur et est dosé d'après son action sur une réaction indicatrice qui met en œuvre des réactifs ou des produits facilement mesurables. Ces méthodes sont parmi les réactions analytiques les plus sensibles. Dans d'autres réactions catalysées, on introduit un catalyseur pour accélérer la réaction entre l'analyte et le réactif. Cette approche est souvent extrêmement sélective, voire spécifique, surtout lorsque le catalyseur est une enzyme. Incontestablement, les méthodes cinétiques sont surtout utilisées dans les laboratoires biochimiques et d'analyse médicale, où le nombre d'analyses basées sur la cinétique l'emporte sur celles qui sont basées sur la thermodynamique.[1]

30A LES VITESSES DES RÉACTIONS CHIMIQUES

On présente ici une brève introduction à la cinétique chimique, ce qui est nécessaire pour comprendre la base des méthodes cinétiques d'analyse.

30A-1 Les mécanismes de réaction et les lois de vitesse

La **loi de vitesse** d'une réaction est une relation déterminée expérimentalement entre la vitesse d'une réaction et les concentrations des réactifs, des produits et d'autres espèces telles que des catalyseurs, des activateurs et des inhibiteurs.

Le **mécanisme** par lequel procède une réaction chimique consiste en une série d'équations chimiques qui décrivent les étapes élémentaires individuelles conduisant à la formation de produits à partir de réactifs. Une grande partie de nos connaissances concernant les mécanismes résulte d'études où l'on mesure la vitesse de disparition des réactifs ou de formation des produits en fonction de paramètres tels que la concentration du réactif ou du produit, la température, la pression, le pH ou la force ionique. Ces études permettent d'établir une **loi de vitesse** empirique qui lie la vitesse réactionnelle aux concentrations instantanées des réactifs, des produits et des intermédiaires. On en déduit des mécanismes en postulant une série d'étapes élémentaires chimiquement raisonnables et cohérentes avec la loi de vitesse empirique. Ces mécanismes sont ensuite testés en faisant des études conçues pour découvrir ou contrôler les espèces intermédiaires transitoires prévues par le mécanisme.

[1] H. O. Mottola, *Kinetic Aspects of Analytical Chemistry,* New York : Wiley, 1988.

Les termes de concentration dans les lois de vitesse

Les lois de vitesse sont des expressions algébriques qui contiennent des termes de concentration et des constantes, tout comme les expressions des constantes d'équilibre (voir équation 30-2). Toutefois, notez que les termes entre crochets dans une expression de vitesse représentent des concentrations molaires *à un instant donné* et non des concentrations molaires à l'équilibre (comme dans les expressions des constantes d'équilibre). Ceci est souvent souligné en ajoutant un indice pour indiquer le moment auquel la concentration se rapporte. Ainsi $[A]_t$, $[A]_0$ et $[A]_\infty$ représentent respectivement la concentration de A au temps t, au temps zéro et au temps infini. Le temps infini correspond à tout temps supérieur à celui qui est requis pour que l'équilibre soit atteint, donc $t_\infty > t_{éq}$ sur la figure 30-1.

Dans le contexte de la cinétique chimique, les concentrations molaires, symbolisées par des crochets, changent au cours du temps.

L'ordre de réaction

Supposons qu'on ait trouvé expérimentalement que la loi de vitesse empirique pour la réaction générale de l'équation 30-1 soit de la forme

$$\text{vitesse} = -\frac{d[\text{A}]}{dt} = -\frac{d[\text{R}]}{dt} = \frac{d[\text{P}]}{dt} = k[\text{A}]^m[\text{R}]^n \qquad (30\text{-}2)$$

où la vitesse est la dérivée de la concentration de A, de R ou de P par rapport au temps. Notez que les deux premières expressions sont précédées du signe moins car les concentrations de A et de R diminuent au cours de l'avancement de la réaction. Dans cette expression de la vitesse, k est la **constante de vitesse**, m est l'**ordre de la réaction par rapport à A** et n **l'ordre de la réaction par rapport à R**. L'**ordre global de la réaction** vaut $p = m + n$. Donc, si $m = 1$ et $n = 2$, on dit que la réaction est d'ordre 1 par rapport à A, d'ordre 2 par rapport à R et que son ordre global est égal à 3.

Puisque A et R sont consommés, les variations de [A] et de [R] avec le temps sont négatives.

Les unités des constantes de vitesse

Puisque les vitesses réactionnelles sont toujours exprimées en termes de concentration par unité de temps, les unités de la constante de vitesse sont déterminées par l'ordre global p de la réaction selon la relation

$$\frac{\text{concentration}}{\text{temps}} = (\text{unités de } k)(\text{concentration})^p$$

où $p = m + n$. En reformulant l'équation, on obtient

$$\text{unités de } k = (\text{concentration})^{1-p} \times \text{temps}^{-1}$$

Dès lors, les unités d'une constante de vitesse sont s^{-1} pour l'ordre 1 et $M^{-1}\ s^{-1}$ pour l'ordre 2.

Les unités de la constante cinétique k dépendent de l'ordre global de la réaction. Pour une réaction d'ordre 1, les unités sont des s^{-1}.

30A-2 La loi de vitesse pour les réactions d'ordre 1

Dans l'analyse mathématique des cinétiques de réaction, le cas le plus simple est la décomposition irréversible spontanée d'une espèce A :

$$\text{A} \xrightarrow{k} \text{P} \qquad (30\text{-}3)$$

La désintégration radioactive est un exemple de décomposition spontanée.

La réaction est d'ordre 1 par rapport à A, et la vitesse vaut

$$\text{vitesse} = -\frac{d[\text{A}]}{dt} = k[\text{A}] \tag{30-4}$$

Les réactions de pseudo-ordre 1

Une réaction de décomposition intrinsèquement d'ordre 1 ne s'utilise généralement pas en chimie analytique parce qu'une analyse se base habituellement sur des réactions qui comportent au moins deux espèces, un analyte et un réactif.[2] Toutefois, la loi de vitesse pour une réaction entre deux espèces est souvent assez complexe pour nécessiter des simplifications à des fins analytiques. En fait, on applique la majorité des méthodes cinétiques dans des conditions permettant de ramener des lois de vitesse complexes à une forme analogue à l'équation 30-4. On appelle **réaction de pseudo-ordre 1** une réaction d'ordre supérieur effectuée dans des conditions telles qu'une simplification soit possible. Dans des paragraphes ultérieurs, on décrit des méthodes permettant de transformer des réactions d'ordre supérieur en réactions de pseudo-ordre 1.

Les expressions mathématiques qui décrivent le comportement d'ordre 1

Puisque la plupart des dosages cinétiques s'effectuent dans des conditions de pseudo-ordre 1, il est utile d'examiner en détail quelques propriétés des réactions dont les lois de vitesse sont semblables à l'équation 30-4.

En reformulant l'équation 30-4, on obtient

$$\frac{d[\text{A}]}{[\text{A}]} = -k\,dt \tag{30-5}$$

L'intégrale de cette équation du temps zéro, quand $[\text{A}] = [\text{A}]_0$, au temps t, quand $[\text{A}] = [\text{A}]_t$ vaut

$$\int_{[\text{A}]_0}^{[\text{A}]_t} \frac{d[\text{A}]}{[\text{A}]} = -k\int_0^t dt$$

L'intégration donne

$$\ln\frac{[\text{A}]_t}{[\text{A}]_0} = -kt \tag{30-6}$$

En prenant l'exponentielle des deux côtés de l'équation 30-6, on obtient

$$\frac{[\text{A}]_t}{[\text{A}]_0} = e^{-kt} \quad \text{ou} \quad [\text{A}]_t = [\text{A}]_0\, e^{-kt} \tag{30-7}$$

Cette forme intégrée de la loi de vitesse donne la concentration de A en fonction de la concentration initiale $[\text{A}]_0$, de la constante de vitesse k et du temps t. Un graphique de cette relation est représenté sur la figure 30-1. L'exemple 30-1 illustre l'utilisation de cette équation dans la recherche d'une concentration en réactif à un moment donné.

---

[2] La désintégration radioactive fait exception à cette affirmation. La méthode d'analyse par activation neutronique est basée sur la mesure de la désintégration radioactive de radionucléides formés par irradiation d'un échantillon dans un réacteur nucléaire.

EXEMPLE 30-1

Une réaction d'ordre 1 a une constante de vitesse $k = 0{,}0370\ s^{-1}$. Calculez la concentration du réactif qui reste 18,2 s après le début de la réaction si sa concentration initiale vaut 0,0100 M.

Solution

L'application de l'équation 30-7 donne

$$[A]_{18,2} = (0{,}0100\ M)e^{-}(0{,}0370\ s^{-1} \times 18{,}2\ s) = 0{,}00510\ M$$

Lorsqu'on suit la vitesse d'une réaction par la vitesse d'apparition d'un produit P au lieu de la vitesse de disparition de l'analyte A, il faut modifier l'équation 30-7 pour relier la concentration de P au temps t à la concentration initiale de l'analyte $[A]_0$. S'il se forme 1 mol de produit par mol d'analyte, la concentration de A est égale à tout instant à sa concentration initiale moins la concentration du produit. Dès lors,

$$[A]_t = [A]_0 - [P]_t \tag{30-8}$$

En combinant cette expression avec l'équation 30-7, on obtient

$$[P]_t = [A]_0(1 - e^{-kt}) \tag{30-9}$$

Un graphique de cette relation est également représenté sur la figure 30-1.

Les équations 30-7 et 30-9 sont de type exponentiel, une loi que l'on observe fréquemment en science et en technologie. Cette exponentielle possède une propriété notable : à intervalles de temps égaux correspondent des variations relatives égales des concentrations du réactif et du produit. Ainsi, après un laps de temps $t = \tau = 1/k$, l'équation 30-7 devient

Dans les réactions d'ordre 1, la fraction de réactifs consommés (ou de produits formés) est la même pour une période de temps donnée.

$$[A]_\tau = [A]_0 e^{-k\tau} = [A]_0 e^{-k/k} = (1/e)[A]_0$$

De même, pour une période $t = 2\tau = 2/k$

$$[A]_{2\tau} = (1/e)^2[A]_0$$

et ainsi de suite pour des périodes successives, comme le montre la **figure 30-2**.

La période $\tau = 1/k$ est parfois appelée la **durée de vie*** de l'espèce A. Pendant le temps τ, la concentration de A tombe à $1/e$ de sa valeur initiale. Une seconde période, de $t = \tau$ à $t = 2\tau$, produit une diminution relative équivalente de la concentration à $1/e$ de sa valeur au début du second intervalle, c'est-à-dire $(1/e)^2$ de $[A]_0$. Un exemple plus familier de cette propriété des exponentielles est fourni par la **demi-vie** $t_{1/2}$ des radionucléides. Pendant la période $t_{1/2}$, la moitié des atomes d'un échantillon d'un élément radioactif se sont désintégrés en produits. Une seconde période $t_{1/2}$ réduit la quantité de l'élément au quart de sa valeur initiale et ainsi de suite au cours des périodes successives. Quel que soit l'intervalle de temps choisi, des laps de temps égaux produisent des diminutions relatives égales de la concentration du réactif si le processus est d'ordre 1.

DÉFI : Établissez une expression de $t_{1/2}$ en fonction de τ.

*N.d.tr. : Il ne faut pas confondre « durée de vie » et « demi-vie ». Lorsqu'une loi de vitesse d'ordre 1 régit la diminution de concentration d'une espèce chimique donnée, la **durée de vie** τ (*lifetime*) est le laps de temps au bout duquel la concentration tombe à $1/e$ de sa valeur initiale, soit 36,79% de cette valeur. Par contre la **demi-vie** $t_{1/2}$ (*half-life*) est le laps de temps au bout duquel la concentration tombe à 50% de sa valeur initiale.

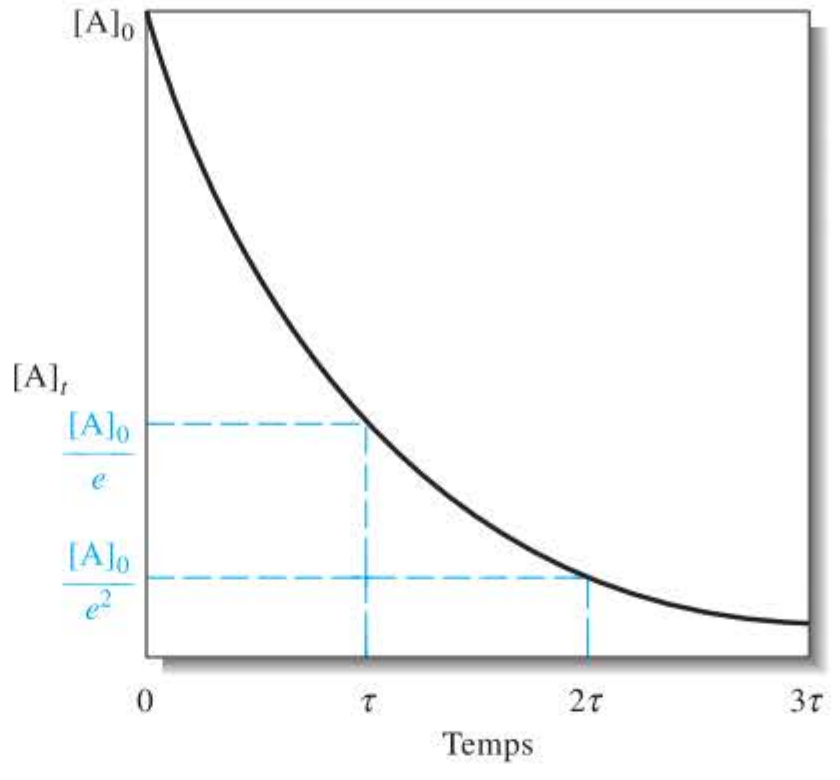


Figure 30-2 Courbe de progression d'une réaction d'ordre 1 montrant que des laps de temps égaux produisent des diminutions relatives égales de la concentration de l'analyte.

EXEMPLE 30-2

Calculez le temps nécessaire pour qu'une réaction d'ordre 1 ($k = 0{,}0500\ s^{-1}$) atteigne un avancement de 99,0%.

Solution

Pour un avancement de 99,0%, $[A]_t/[A]_0 = (100 - 99)/100 = 0{,}010$. En introduisant cette valeur dans l'équation 30-6, on obtient

$$\ln 0{,}010 = -kt = -(0{,}0500\ s^{-1})t$$

$$t = -\frac{\ln 0{,}010}{0{,}0500\ s^{-1}} = 92\ s$$

30A-3 Les lois de vitesse pour les réactions d'ordre 2 et de pseudo-ordre 1

Considérons une réaction analytique dans laquelle 1 mol d'analyte A réagit avec 1 mol de réactif R pour donner un seul produit P. On admet que la réaction est irréversible et on écrit

$$A + R \xrightarrow{k} P \qquad (30\text{-}10)$$

Si la réaction se produit en une seule étape élémentaire, la vitesse est proportionnelle à la concentration de chaque réactif, et la loi de vitesse est

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A][R] \qquad (30\text{-}11)$$

La réaction est d'ordre 1 par rapport à chacun des réactifs et d'ordre global 2. Si l'on choisit une concentration de R telle que [R] >> [A], la concentration de R change très

peu au cours de la réaction et on peut écrire $k[\mathrm{R}]$ = constante = k'. L'équation 30-11 devient donc

$$-\frac{d[\mathrm{A}]}{dt} = k'[\mathrm{A}] \tag{30-12}$$

ce qui est formellement identique à l'équation 30-4 pour l'ordre 1. Dès lors, on dit que la réaction est de **pseudo-ordre 1** par rapport à A (voir exemple 30-3).

En contrôlant les conditions expérimentales, on peut effectuer des réactions d'ordre 2 ou plus en maintenant des conditions de pseudo-ordre 1.

EXEMPLE 30-3

Pour une réaction de pseudo-ordre 1 dans laquelle le réactif est en excès d'un facteur 100, calculez l'erreur relative résultant de l'hypothèse que $k[\mathrm{R}]$ est constant lorsque l'avancement de la réaction vaut 40%.

Solution

La concentration initiale du réactif peut s'exprimer par

$$[\mathrm{R}]_0 = 100[\mathrm{A}]_0$$

Pour un avancement de 40%, il reste 60% de A. Dès lors,

$$[\mathrm{A}]_{40\%} = 0{,}60[\mathrm{A}]_0$$

$$[\mathrm{R}]_{40\%} = [\mathrm{R}]_0 - 0{,}40[\mathrm{A}]_0 = 100[\mathrm{A}]_0 - 0{,}40[\mathrm{A}]_0 = 99{,}6[\mathrm{A}]_0$$

En supposant un comportement de pseudo-ordre 1, la vitesse après 40% d'avancement vaut

$$-\frac{d[\mathrm{A}]_{40\%}}{dt} = k[\mathrm{R}]_0[\mathrm{A}]_{40\%}$$

La vitesse réelle après 40% d'avancement vaut $k(99{,}6[\mathrm{A}]_0)(0{,}60[\mathrm{A}]_0)$. Dès lors, l'erreur relative vaut

$$\frac{k\left(100[\mathrm{A}]_0\right)\left(0{,}60[\mathrm{A}]_0\right) - k\left(99{,}6[\mathrm{A}]_0\right)\left(0{,}60[\mathrm{A}]_0\right)}{k\left(99{,}6[\mathrm{A}]_0\right)\left(0{,}60[\mathrm{A}]_0\right)} = 0{,}004 \text{ (ou } 0{,}4\%)$$

Comme le montre l'exemple 30-3, l'erreur associée à la détermination de la vitesse d'une réaction de pseudo-ordre 1 est négligeable lorsque le réactif est en excès d'un facteur 100. Un excès d'un facteur 50 conduit à 1% d'erreur, ce qui est usuellement considéré comme acceptable dans les méthodes cinétiques. De plus, l'erreur est d'autant plus faible que l'avancement de la réaction est faible.

Il est rare que les réactions soient tout à fait irréversibles, et une description rigoureuse de la cinétique d'une réaction d'ordre 2 qui se produit en une seule étape doit tenir compte de la réaction inverse. La vitesse de la réaction est égale à la différence entre la vitesse directe et la vitesse inverse :

$$-\frac{d[\mathrm{A}]}{dt} = k_1[\mathrm{A}][\mathrm{R}] - k_{-1}[\mathrm{P}]$$

où k_1 est la constante de vitesse d'ordre 2 de la réaction directe et k_{-1} la constante de vitesse d'ordre 1 de la réaction inverse. Pour établir cette équation, on a admis qu'il ne se forme qu'un seul produit, mais on peut aussi décrire des situations plus complexes.[3] Si l'on peut maintenir des conditions telles que k_{-1} et/ou [P] soient relativement petits, la vitesse de la réaction inverse est négligeable et l'hypothèse d'un comportement de pseudo-ordre 1 n'introduit qu'une faible erreur.

Résumé de la feuille de calcul Dans le chapitre 13 de *Applications of Microsoft ® Excel in Analytical Chemistry*, 2e éd., le premier exercice explore les propriétés des réactions d'ordre 1 et 2. On considère le comportement au cours du temps des deux types de réactions et on étudie les méthodes de linéarisation des graphiques. On envisage aussi les conditions nécessaires pour obtenir un comportement de pseudo-ordre 1.

30A-4 Les réactions catalysées

Les enzymes sont des molécules de masse molaire élevée qui catalysent des réactions dans des systèmes biologiques. Elles peuvent servir de réactifs analytiques extrêmement sélectifs.

Les réactions catalysées, surtout celles où des enzymes servent de catalyseurs, sont largement utilisées pour le dosage d'une grande diversité d'espèces biologiques et biochimiques, ainsi que de nombreux cations et anions inorganiques. C'est pourquoi on utilisera des réactions catalysées par des enzymes pour illustrer les lois de vitesse catalytique et pour montrer comment ces lois de vitesse peuvent être ramenées à des relations algébriques relativement simples, comme l'équation de pseudo-ordre 1 (équation 30-12). Ces relations simplifiées peuvent dès lors être utilisées à des fins analytiques.

Les réactions enzymatiques

L'espèce sur laquelle réagit une enzyme est appelée un **substrat**. Les espèces qui augmentent la vitesse de réaction sans participer à la réaction stœchiométrique sont des **activateurs**. Les espèces qui réduisent la vitesse de réaction sans participer à la réaction stœchiométrique sont des **inhibiteurs**.

Les enzymes sont des molécules de masse molaire élevée qui catalysent des réactions importantes en biologie et biomédecine. L'encadré 30-1 présente les caractéristiques fondamentales des enzymes. On utilise surtout les enzymes comme réactifs analytiques parce que ce sont des catalyseurs très sélectifs pour des réactions avec des molécules appelées des **substrats**. Par exemple, l'enzyme appelée glucose oxydase catalyse de manière très sélective la réaction de son substrat β-D-glucose avec l'oxygène pour former une gluconolactone. En plus du dosage des substrats, les réactions enzymatiques sont employées pour doser des activateurs, des inhibiteurs et, bien sûr, des enzymes.[4]

Le comportement d'un grand nombre d'enzymes est décrit par le mécanisme général

$$\mathrm{E} + \mathrm{S} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \mathrm{ES} \xrightarrow{k_2} \mathrm{P} + \mathrm{E} \qquad (30\text{-}13)$$

Dans ce **mécanisme de Michaelis-Menten**, l'enzyme E réagit de manière réversible avec le substrat S pour former un complexe enzyme-substrat ES. Ce complexe se décompose ensuite de manière irréversible pour former le(s) produit(s) P et régénère l'enzyme E. Pour ce mécanisme, la loi de vitesse prend deux formes, selon les vitesses relatives des deux étapes. Dans le cas le plus général, les vitesses des deux étapes sont du même ordre de grandeur. Dans ce cas d'état stationnaire, ES se décompose aussi rapidement qu'il se forme, et on peut considérer que sa concentration est faible et relativement constante

[3] Voir J. H. Espenson, *Chemical Kinetics and Reaction Mechanisms*, 2e éd., New York : McGraw-Hill, 1995, p. 49–52.

[4] Pour une revue des réactions catalysées pour des méthodes cinétiques, voir S. R. Crouch, A. Scheeline et E. W. Kirkor, *Anal. Chem.*, **2000**, *72*, 53R, **DOI** : 10.1021/a1000004b.

ENCADRÉ 30-1

Les enzymes

Les enzymes sont des protéines qui catalysent des réactions nécessaires au maintien de la vie. Comme d'autres protéines, les enzymes sont constituées de chaînes d'acides aminés. La **figure 30E-1** montre les formules structurelles de quelques acides aminés importants. On appelle **peptides** les molécules formées par la liaison de deux ou de quelques acides aminés. Chaque aminoacide d'un peptide est appelé un **résidu**. Les molécules qui ont de nombreuses liaisons d'acides aminés sont des **polypeptides** et celles qui ont de longues chaînes polypeptidiques sont des **protéines**. Les enzymes diffèrent des autres protéines par la présence d'une région spécifique de la structure, appelée site actif, qui intervient dans la catalyse. Par conséquent, la catalyse enzymatique est souvent spécifique, favorisant un substrat particulier par rapport à des composés très proches.

La structure de la protéine est très importante pour sa fonction. La **structure primaire** est la séquence des acides aminés dans la protéine. La **structure secondaire** est la forme que prend la chaîne polypeptidique. Il y a deux types de structures secondaires : l'hélice α et le feuillet β. L'hélice α représentée sur la **figure 30E-2** est la forme la plus commune adoptée par les protéines animales. Dans cette structure, la forme hélicoïdale est maintenue par des ponts hydrogène entre des résidus voisins. Le feuillet β est représenté sur la **figure 30E-3**. Dans cette structure, la chaîne peptidique est presque totalement étendue et la liaison hydrogène s'établit entre des sections parallèles de chaînes peptidiques plutôt qu'entre proches voisins, comme dans l'hélice α. On trouve la structure en feuillet β dans des fibres comme la soie.

La **structure tertiaire** est la forme tridimensionnelle globale dans laquelle l'hélice α ou le feuillet β se plie suite aux interactions entre des résidus éloignés dans la structure primaire. Les protéines peuvent aussi avoir une **structure quaternaire** qui décrit la manière dont sont agencées les chaînes polypeptidiques dans une protéine à plusieurs chaînes.

On appelle **activité enzymatique** l'efficacité d'une enzyme comme catalyseur. Cette activité est étroitement associée à la forme tridimensionnelle de la protéine, surtout à son site actif. En général, le site actif fait partie de la protéine à laquelle s'attache le substrat. La spécificité de l'enzyme dépend dans une grande mesure de la structure de la région du site actif. Une explication du rôle du site actif est le modèle « clé-serrure ». Dans ce cas, on estime que la stéréochimie du substrat coïncidant exactement avec le site actif est responsable de la spécificité de la catalyse. On a proposé plusieurs modèles plus complexes, comme le modèle de l'ajustement induit.

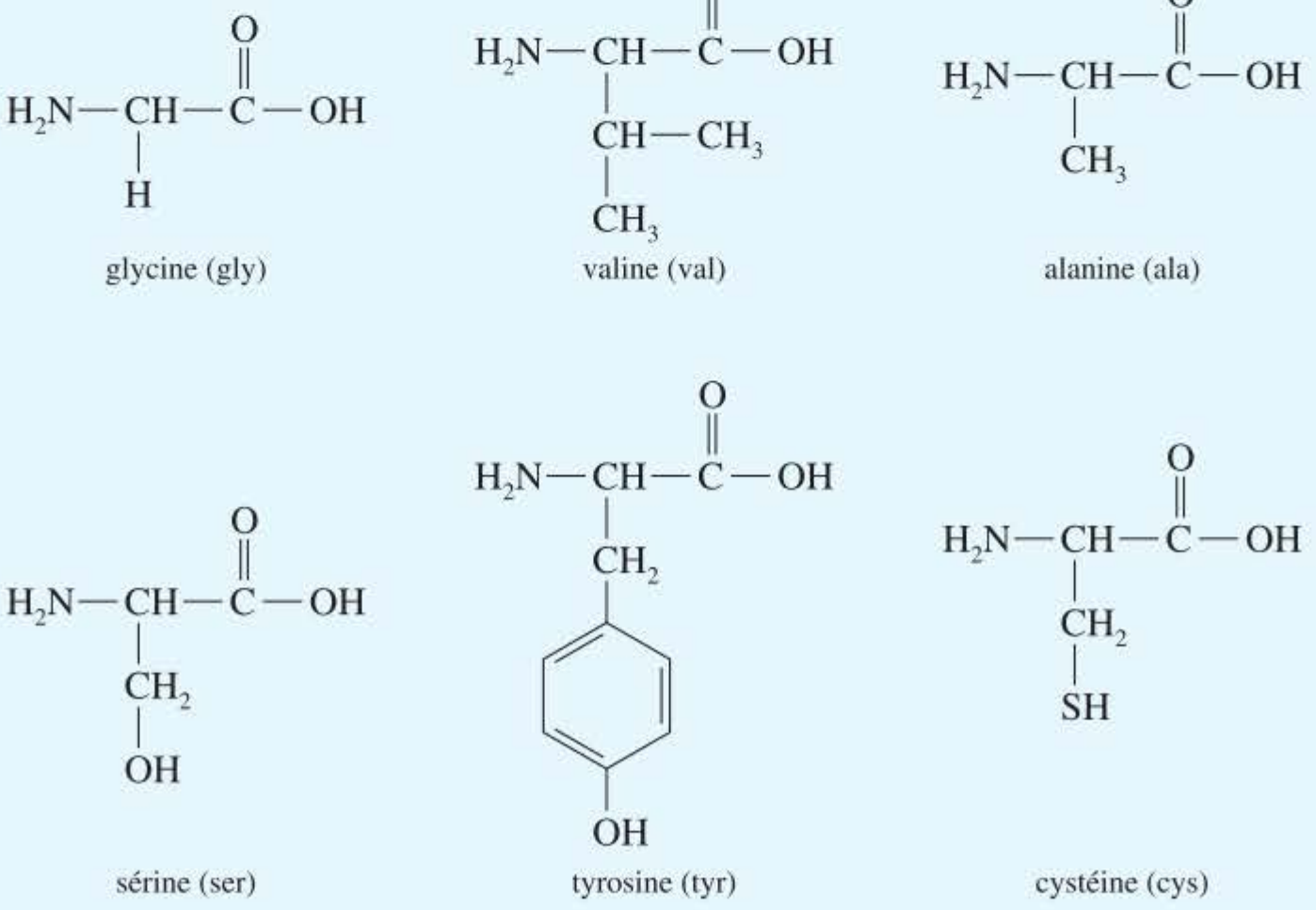


Figure 30E-1 Quelques acides aminés importants. Dans la nature, on trouve 20 acides aminés différents.

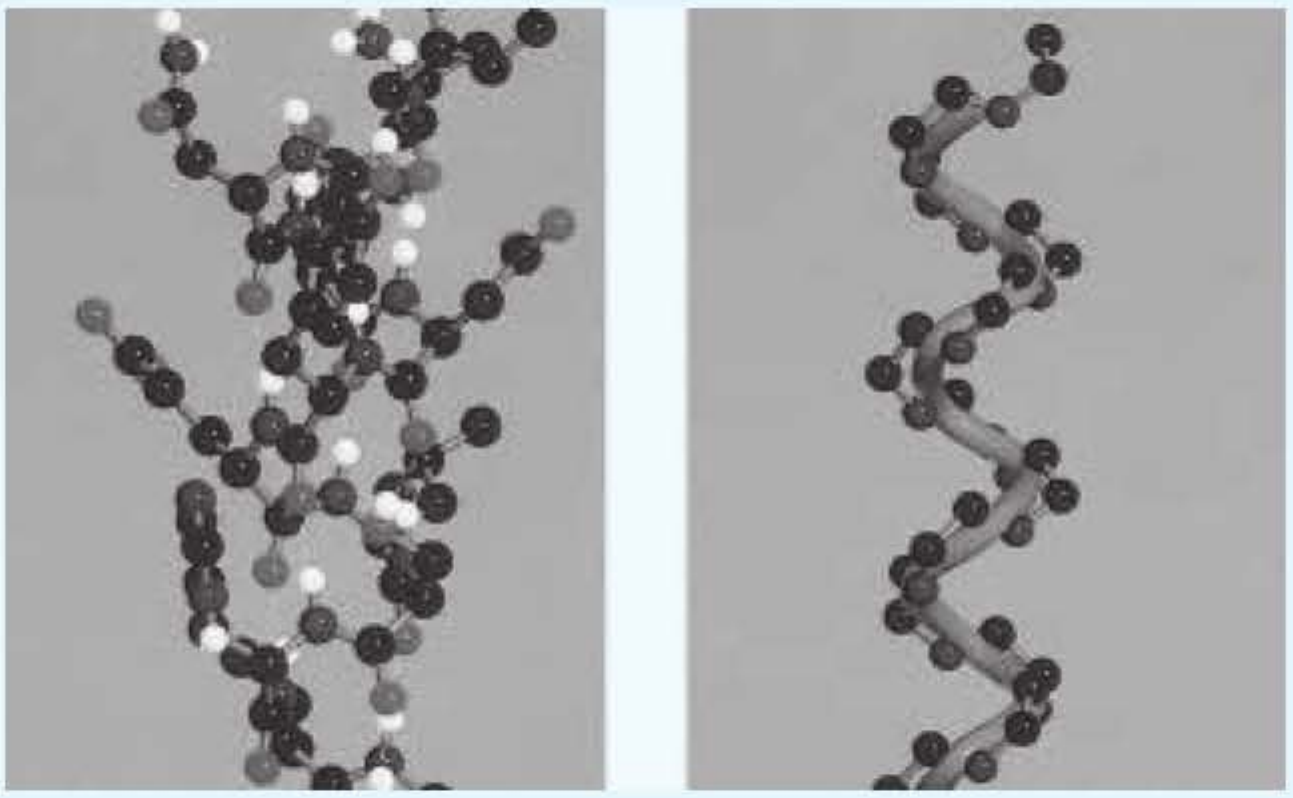


Figure 30E-2 L'hélice α. Dans le modèle de gauche, on montre la liaison hydrogène entre résidus voisins d'acides aminés, ce qui conduit à la structure hélicoïdale. Dans le modèle de droite, on ne montre que les atomes de la chaîne polypeptidique pour révéler plus clairement la structure hélicoïdale. (Adapté d'après D. L. Reger, S. R. Goode et D. W. Ball, *Chemistry : Principles and Practice, 3e éd.* Belmont, CA : Brooks/Cole, 2010.)

On a découvert un nombre énorme d'enzymes, mais on n'en a isolé et purifié qu'une petite partie. La mise à disposition dans le commerce de certaines enzymes très utilisées a stimulé leur utilisation analytique. Des enzymes ont été attachées par liaison covalente à des supports solides ou encapsulées dans des gels et des membranes pour les rendre réutilisables et réduire le coût de l'analyse.

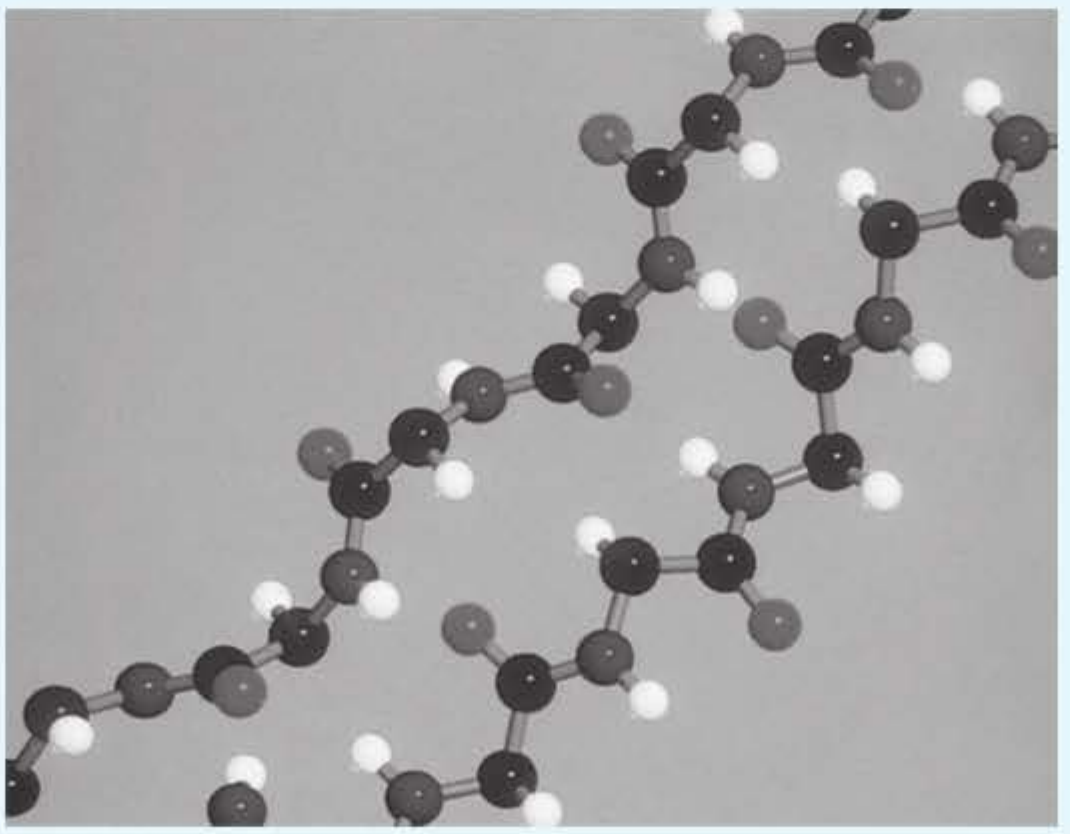


Figure 30E-3 Le feuillet β. Notez que la liaison hydrogène s'établit entre différentes sections d'une chaîne peptidique ou entre différentes chaînes, ce qui conduit à une structure plus étendue. (Adapté d'après D. L. Reger, S. R. Goode et D. W. Ball, *Chemistry : Principles and Practice, 3e éd.* Belmont, CA : Brooks/Cole, 2010.)

pendant presque toute la réaction. Si la deuxième étape est nettement plus lente que la première, les réactifs et ES sont pratiquement en équilibre. Ce cas d'équilibre peut se dériver du cas général. Dans les paragraphes suivants, on montre que dans les deux cas, on peut choisir les conditions réactionnelles afin d'obtenir des relations simples entre la vitesse et la concentration en analyte.

Cas de l'état stationnaire

Dans le traitement le plus général, on dérive la loi de vitesse correspondant au mécanisme de l'équation 30-13 en utilisant l'**approximation de l'état stationnaire**. Dans ce cas, on admet que la concentration du complexe ES est faible et relativement constante pendant presque toute la réaction. Le complexe enzyme-substrat se forme au cours de la première étape avec une constante de vitesse k_1. Il se décompose de deux manières : l'inverse de la première étape (constante de vitesse k_{-1}) et la seconde étape pour former le produit (constante de vitesse k_2). L'hypothèse que [ES] reste constante correspond à une valeur nulle de $d[\mathrm{ES}]/dt$, la variation de [ES] au cours du temps. Dès lors, l'expression mathématique de l'approximation de l'état stationnaire s'écrit

$$\frac{d[\mathrm{ES}]}{dt} = k_1[\mathrm{E}][\mathrm{S}] - k_{-1}[\mathrm{ES}] - k_2[\mathrm{ES}] = 0 \qquad (30\text{-}14)$$

Dans l'équation 30-14, les concentrations en enzyme [E] et en substrat [S] se rapportent aux concentrations libres à tout instant t. En général, on préfère exprimer la loi de vitesse en termes de la concentration totale en enzyme, qui est connue ou mesurable. D'après le bilan de matière, la concentration en enzyme totale (initiale) $[\mathrm{E}]_0$ est donnée par

$$[\mathrm{E}]_0 = [\mathrm{E}] + [\mathrm{ES}] \qquad (30\text{-}15)$$

La vitesse de formation du produit est donnée par

$$\frac{d[\mathrm{P}]}{dt} = k_2[\mathrm{ES}] \qquad (30\text{-}16)$$

Si l'on tire [ES] de l'équation 30-14, on obtient

$$[\mathrm{ES}] = \frac{k_1[\mathrm{E}][\mathrm{S}]}{k_{-1} + k_2} \qquad (30\text{-}17)$$

Si maintenant on remplace [E] par l'expression tirée de l'équation 30-15, on trouve pour [ES]

$$[\mathrm{ES}] = \frac{k_1[\mathrm{E}]_0[\mathrm{S}]}{k_{-1} + k_2 + k_1[\mathrm{S}]} \qquad (30\text{-}18)$$

En combinant cette valeur avec l'équation 30-16, on obtient la loi de vitesse

$$\frac{d[\mathrm{P}]}{dt} = \frac{k_2[\mathrm{E}]_0[\mathrm{S}]}{\dfrac{k_{-1} + k_2}{k_1} + [\mathrm{S}]} = \frac{k_2[\mathrm{E}]_0[\mathrm{S}]}{K_\mathrm{m} + [\mathrm{S}]} \qquad (30\text{-}19)$$

où le terme $K_m = (k_{-1} + k_2)/k_1$ est appelé la **constante de Michaelis**. L'équation 30-19 est souvent appelée l'**équation de Michaelis-Menten**. D'après l'équation 30-17, on peut voir que la constante de Michaelis K_m est donnée par

$$K_m = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1} = \frac{[E][S]}{[ES]} \tag{30-20}$$

La constante de Michaelis est très semblable à la constante d'équilibre de la dissociation du complexe enzyme-substrat. On la compare souvent à une **pseudo-constante d'équilibre** puisque la présence de k_2 au numérateur l'empêche d'être une « vraie » constante d'équilibre. La constante de Michaelis s'exprime usuellement en millimoles/litre (mM) et est comprise entre 0,01 mM et 100 mM pour beaucoup d'enzymes, comme le montre le **tableau 30-1**.

On peut simplifier l'équation cinétique 30-19 pour que la vitesse réactionnelle soit proportionnelle à la concentration de l'enzyme ou à celle du substrat. Par exemple, si la concentration du substrat est suffisamment élevée pour que $[S] >> K_m$, l'équation 30-19 se réduit à

Pour doser les enzymes, il faut que la concentration du substrat soit beaucoup plus grande que la constante de Michaelis, $[S] >> K_m$.

$$\frac{d[P]}{dt} = k_2[E]_0 \tag{30-21}$$

Dans ces conditions, quand la vitesse est indépendante de la concentration en substrat, on dit que la réaction est de **pseudo-ordre zéro** par rapport au substrat, et la vitesse est directement proportionnelle à la concentration en enzyme. On dit que l'enzyme est **saturé** en substrat.

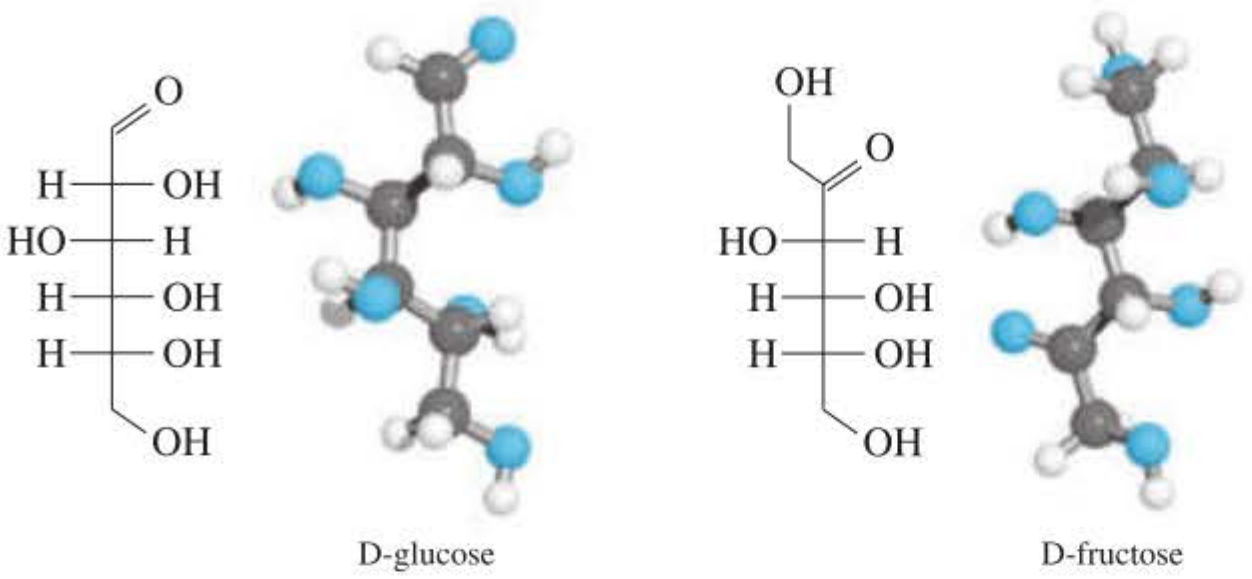
Lorsque les conditions sont telles que la concentration de S est faible ou lorsque K_m est relativement grand, $[S] << K_m$, et l'équation 30-19 se simplifie en

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_2}{K_m}[E]_0[S] = k'[S]$$

TABLEAU 30-1

Constantes de Michaelis pour quelques enzymes

Enzyme	Substrat	K_m/mM
Phosphatase alcaline	*p*-nitrophénylphosphate	0,1
Catalase	H_2O_2	25
Hexokinase	glucose	0,15
	fructose	1,5
Créatine phosphokinase	créatine	19
Anhydrase carbonique	HCO_3^-	9,0
Chymotrypsine	*n*-benzoyltyrosinamide	2,5
	n-formyltyrosinamide	12,0
	n-acétyltyrosinamide	32
	glycyltyrosinamide	122
Glucose oxydase	glucose saturé en O_2	0,013
Lactate déshydrogénase	lactate	8,0
	pyruvate	0,125
L-aminoacide oxydase	L-leucine	1,0
Uréase	urée	2,0
Uricase	acide urique saturé en O_2	0,0175



Modèles moléculaires du glucose et du fructose. Le glucose et le fructose sont des monosaccharides importants. Le glucose est un polyhydroxyaldéhyde alors que le fructose est une polyhydroxycétone. Le glucose est le carburant principal des cellules biologiques. Le fructose est le sucre principal dans les fruits et les légumes. Ces deux sucres sont des substrats pour quelques enzymes.

avec $k' = k_2[\mathrm{E}]_0/K_\mathrm{m}$. Il s'ensuit que la réaction est d'ordre 1 par rapport au substrat. Pour utiliser cette équation pour déterminer des concentrations en analyte, il faut mesurer $d[\mathrm{P}]/dt$ au début de la réaction, lorsque $[\mathrm{S}] \approx [\mathrm{S}]_0$, de sorte que

$$\frac{d[\mathrm{P}]}{dt} \approx k'[\mathrm{S}]_0 \qquad (30\text{-}22)$$

Pour doser les substrats, il faut que la concentration du substrat soit beaucoup plus faible que la constante de Michaelis, $[\mathrm{S}] \ll K_\mathrm{m}$.

Les domaines de validité des équations 30-21 et 30-22 sont indiqués sur la **figure 30-3**, où l'on a porté la vitesse initiale d'une réaction enzymatique en fonction de la concentration en substrat. Lorsque cette concentration est faible, l'équation 30-22, qui est linéaire en concentration du substrat, impose la forme de la courbe, et c'est dans cette région que l'on détermine la quantité de substrat présent.

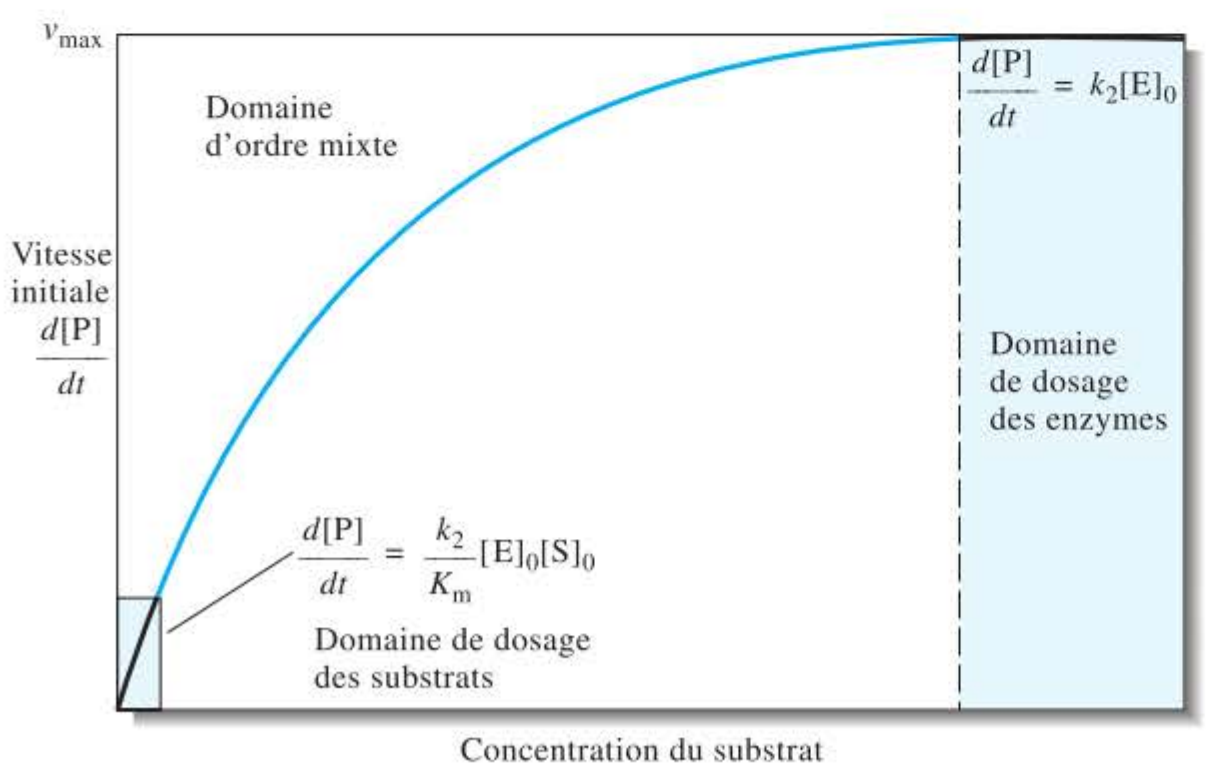


Figure 30-3 Graphique de la variation de vitesse de formation du produit en fonction de la concentration du substrat, indiquant les parties de la courbe utilisables pour le dosage du substrat et de l'enzyme.

Si l'on veut déterminer la quantité d'enzyme, on utilise le domaine des concentrations élevées en substrat où l'équation 30-21 est applicable et où la vitesse est indépendante de la concentration en substrat. La valeur limite de la vitesse réactionnelle aux grandes valeurs de [S] est la valeur maximale, notée v_{max} sur la figure, qui peut être atteinte à une concentration donnée en enzyme. On peut montrer que la valeur de la concentration en substrat à $v_{max}/2$ est égale à la constante de Michaelis K_m. L'exemple 30-4 illustre l'utilisation de l'équation de Michaelis-Menten.

EXEMPLE 30-4

L'uréase, une enzyme qui catalyse l'hydrolyse de l'urée, est couramment utilisée pour doser l'urée dans le sang. On donne des détails de cette méthode dans l'encadré 30-3 à la page 842. À la température ambiante, la constante de Michaelis pour l'uréase vaut 2,0 mM et $k_2 = 2{,}5 \cdot 10^4\ s^{-1}$ à pH 7,5. (a) Calculez la vitesse initiale de la réaction si la concentration en urée vaut 0,030 mM et la concentration en uréase vaut 5,0 µM, et (b) calculez v_{max}.

Solution

(a) D'après l'équation 30-19,

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_2[E]_0[S]}{K_m + [S]}$$

Au début de la réaction, $[S] = [S]_0$ et

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{2{,}5 \cdot 10^4\ s^{-1} \times 5 \cdot 10^{-6}\ M \times 0{,}030 \cdot 10^{-3}\ M}{2{,}0 \cdot 10^{-3}\ M + 0{,}030 \cdot 10^{-3}\ M}$$
$$= 1{,}8 \cdot 10^{-3}\ M\ s^{-1}$$

(b) La figure 30-3 indique que $d[P]/dt = v_{max}$ lorsque la concentration du substrat est élevée et que l'équation 30-21 peut s'appliquer. Dès lors,

$$d[P]/dt = v_{max} = k_2[E]_0 = 2{,}5 \cdot 10^4\ s^{-1} \times 5{,}0 \cdot 10^{-6}\ M = 0{,}125\ M\ s^{-1}$$

Le cas d'équilibre

Le cas d'équilibre s'obtient facilement à partir du cas général d'état stationnaire qu'on vient de discuter. Quand la conversion de ES en produits est beaucoup plus lente que la première étape réversible de l'équation 30-13, la première étape est pratiquement à l'état d'équilibre. Mathématiquement, cela se produit lorsque k_2 est beaucoup plus petit que k_{-1}. Dans ces conditions, l'équation 30-19 devient

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_2[E]_0[S]}{\frac{k_{-1}}{k_1} + [S]} = \frac{k_2[E]_0[S]}{K + [S]} \qquad (30\text{-}23)$$

où la constante K est une vraie constante d'équilibre donnée par $K = k_{-1}/k_1$. Notez que la forme de l'équation 30-23 est identique à l'équation de Michaelis-Menten (équation 30-19). Il n'y a qu'une légère différence entre les définitions de K_m et K. On peut donc déterminer les concentrations en substrat et en enzyme de la même manière que dans le cas de l'état stationnaire pour des réactions enzymatiques dans lesquelles k_2 est

petit et l'hypothèse d'équilibre est valable. On détermine la concentration de l'enzyme lorsque la concentration du substrat est importante, alors qu'on détermine la concentration du substrat quand [S] << K.

Il y a beaucoup de mécanismes plus complexes pour les réactions enzymatiques, comprenant des réactions réversibles, des substrats multiples, des activateurs et des inhibiteurs. On peut trouver les techniques de modélisation et d'analyse de ces systèmes.[5]

Bien que cette discussion ait traité abondamment des méthodes enzymatiques, un traitement analogue de la catalyse ordinaire donne des lois cinétiques similaires à celles relatives aux enzymes. On réduit souvent ces expressions au cas d'ordre 1 pour faciliter le traitement des données, et on trouve de nombreux exemples de méthodes cinétiques catalytiques dans la littérature.[6]

Résumé de la feuille de calcul Le deuxième exercice du chapitre 13 de *Applications of Microsoft ® Excel in Analytical Chemistry*, 2e éd., se rapporte à la catalyse enzymatique. On effectue une transformation linéaire pour déterminer la constante de Michaelis K_m et la vitesse maximale v_{max} par la méthode des moindres carrés. On utilise la méthode de régression linéaire avec le Solveur d'Excel pour trouver ces paramètres en les ajustant à l'équation non linéaire de Michaelis-Menten.

30B DÉTERMINATION DES VITESSES DE RÉACTION

Plusieurs méthodes permettent de déterminer les vitesses de réaction. Dans ce paragraphe, on décrit quelques-unes de ces méthodes et leurs modalités d'utilisation.

30B-1 Méthodes expérimentales

La manière de mesurer une vitesse de réaction diffère entre les réactions rapides et lentes. On considère généralement qu'une réaction est rapide si elle atteint un avancement de 50% en moins de 10 s. Les méthodes analytiques basées sur des réactions rapides nécessitent généralement un équipement spécial qui permet de mélanger rapidement les réactifs et d'enregistrer rapidement les données, comme on en discute dans l'encadré 30-2.

Une **réaction rapide** présente un avancement de 50% en moins de 10 s.

ENCADRÉ 30-2

Les réactions rapides et le mélange à écoulement bloqué

Une des méthodes les plus courantes et les plus fiables pour étudier les réactions rapides est le mélange à écoulement bloqué. Dans cette technique, des flux de réactif et d'échantillon sont mélangés rapidement et l'écoulement du mélange est brutalement interrompu. L'évolution de la réaction est alors suivie juste en aval de la zone de mélange. L'appareil représenté sur la **figure 30E-4** est conçu pour effectuer un mélange à écoulement bloqué.

Pour illustrer le fonctionnement de cet appareil, on commence avec les deux seringues couplées remplies l'une de réactif, l'autre d'échantillon, et les vannes A, B et C fermées. La seringue d'arrêt est purgée. Le mécanisme de commande est alors activé de manière à ce que les pistons des seringues avancent rapidement. Le réactif et l'échantillon passent dans le mélangeur où ils sont mis en contact intime, puis immédiatement dans la cellule d'observation, comme le montrent les flèches bleues.

[5] Par exemple, voir Heino Prinz, *Numerical Methods for the Life Scientist*, Heidelberg : Springer-Verlag, 2011 ; P. F. Cook et W. W. Cleland, *Enzyme Kinetics and Mecanisms*. New York : Garland Science, 2007.

[6] Voir D. Perez-Bendito et M. Silva, *Kinetic Methods in Analytical Chemistry*. New York : Halsted Press-Wiley, 1988 ; H. A. Mottola, *Kinetic Aspects of Analytical Chemistry*. New York : Wiley, 1988.

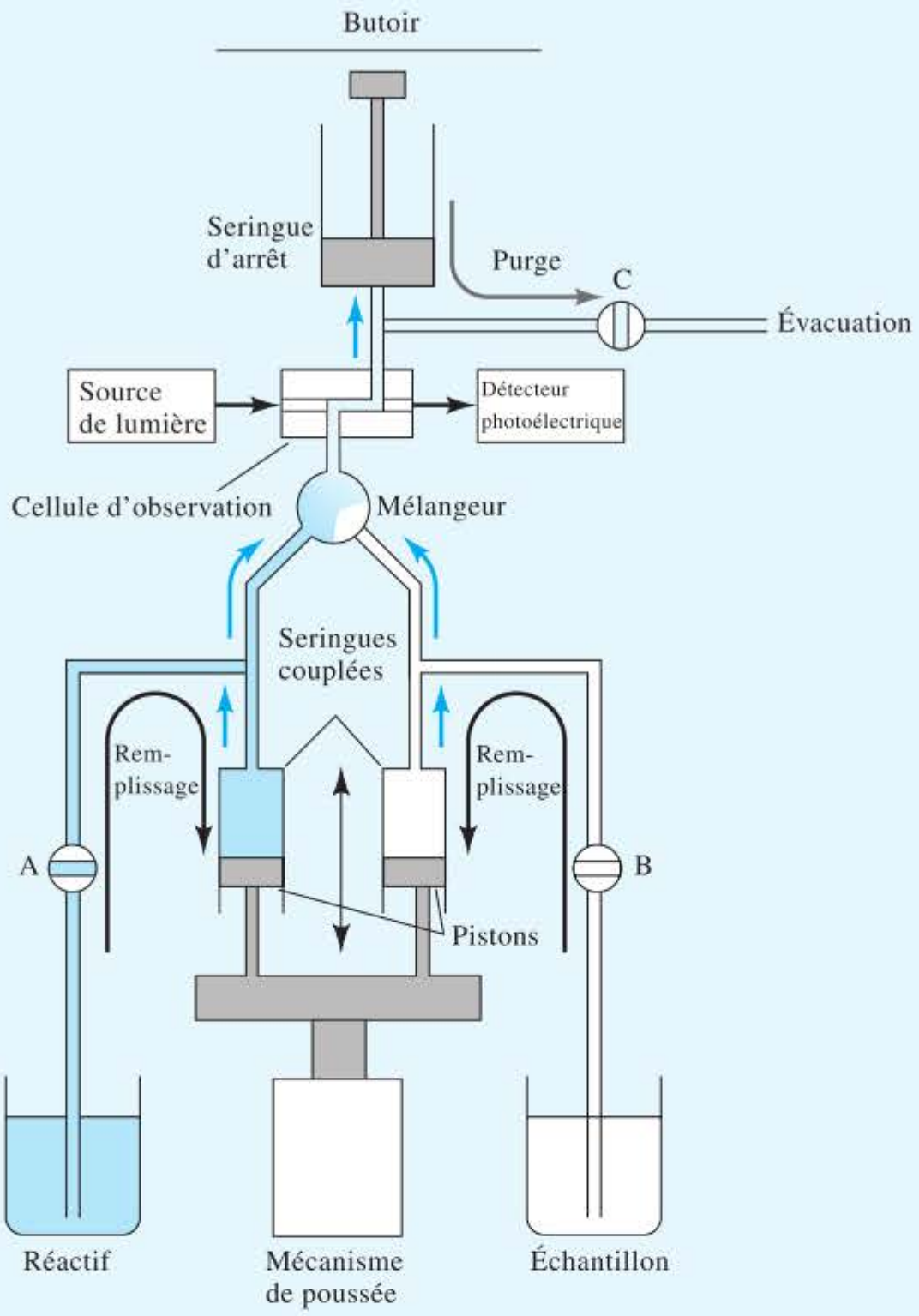


Figure 30E-4 Appareil de mélange à écoulement bloqué.

Le mélange réactionnel passe ensuite dans la seringue d'arrêt. Lorsque cette seringue est remplie, son piston touche le butoir, ce qui entraîne l'interruption quasi instantanée de l'écoulement, alors que la cellule d'observation contient un volume de solution qui vient d'être mélangé. Dans cet exemple, la cellule d'observation est transparente pour qu'on puisse y effectuer des mesures d'absorbance qui permettent de suivre l'avancement de la réaction. Il importe que le temps mort, c'est-à-dire le temps entre le mélange des réactifs et l'arrivée de l'échantillon dans la cellule d'observation, soit court par rapport au temps requis pour que la réaction soit complète. Dans les appareils bien conçus, le régime turbulent qui règne dans le mélangeur permet un mélange très rapide et efficace, avec un temps mort de 2 à 4 ms, ce qui permet d'étudier des réactions d'ordre 1 ou de pseudo-ordre 1 avec $\tau \approx 25$ ms ($k \approx 40\ s^{-1}$) avec la technique à écoulement bloqué.

Lorsque la mesure est terminée, on ouvre la vanne C et on repousse le piston de la seringue d'arrêt vers le bas pour purger la seringue de son contenu (flèche noire). On ferme ensuite la vanne C, on ouvre les vannes A et B, et on abaisse le mécanisme d'entraînement pour recharger les deux seringues avec les solutions (flèches noires). À ce moment, l'appareil est prêt pour une autre expérience de mélange rapide. L'appareil peut être entièrement piloté par un ordinateur qui peut également rassembler et analyser les mesures de vitesse réactionnelle.

Le mélange à écoulement bloqué a été utilisé pour des études fondamentales de réactions rapides et pour les dosages de routine d'analytes impliqués dans des réactions rapides. Les principes de dynamique des fluides qui permettent les mélanges à écoulement bloqué et les dispositifs de manipulation de solutions employés dans cette technique sont largement mis à profit pour mesurer des concentrations d'analyte dans de nombreux laboratoires industriels et médicaux.

Si une réaction est assez lente, on peut utiliser des méthodes classiques d'analyse pour déterminer la concentration d'un réactif ou d'un produit en fonction du temps. Cependant, la réaction étudiée est souvent trop rapide pour beaucoup de techniques de mesure statiques, en fait, les concentrations varient sensiblement au cours de la mesure. Dans ces circonstances, il faut soit bloquer la réaction pendant la mesure, soit utiliser une technique instrumentale qui enregistre continuellement les concentrations au cours de la réaction. Dans le premier cas, on effectue un prélèvement du mélange réactionnel que l'on désactive rapidement en le mélangeant avec une substance qui se combine avec un des réactifs pour bloquer la réaction. La désactivation peut également s'obtenir en abaissant rapidement la température pour ralentir la réaction à un niveau acceptable pour l'étape de mesure. Toutefois, les techniques de désactivation sont souvent longues et laborieuses, et ne sont donc pas tellement utilisées à des fins analytiques.

La manière la plus commode pour obtenir des données cinétiques est de suivre continuellement l'avancement de la réaction par spectrophotométrie, conductométrie, potentiométrie, ampérométrie ou toute autre technique instrumentale. Depuis l'arrivée d'ordinateurs peu coûteux, des lectures instrumentales proportionnelles aux concentrations des réactifs ou des produits peuvent être directement enregistrées en fonction du temps, stockées dans la mémoire de l'ordinateur et récupérées ensuite pour leur traitement ultérieur. On peut également employer le principe de l'écoulement bloqué avec les analyseurs à injection en flux continu (voir paragraphe 8C) en coupant la pompe ou en arrêtant l'écoulement pendant que le mélange réactionnel est dans la cellule d'observation.[7] Bien que cette technique ne s'applique pas aux réactions rapides comme le mélange à écoulement bloqué conventionnel, on a pu utiliser le flux continu à écoulement bloqué dans plusieurs dosages enzymatiques.

Dans les paragraphes suivants, on présente quelques stratégies utilisées dans les méthodes cinétiques pour déterminer les concentrations en analyte d'après des graphiques d'avancement de la réaction.

30B-2 Types de méthodes cinétiques

Les méthodes cinétiques sont classées selon le type de relation qui existe entre le paramètre mesuré et la concentration en analyte.

La méthode différentielle

Dans la **méthode différentielle**, on calcule les concentrations à partir des vitesses réactionnelles à l'aide d'une forme différentielle de la loi de vitesse. On détermine les vitesses en mesurant la pente de la courbe liant la concentration de l'analyte ou du produit au temps de réaction. Par exemple, si l'on remplace [A] de l'équation 30-4 par $[A]_t$ de l'équation 30-7 :

$$\text{vitesse} = -\left(\frac{d[\text{A}]}{dt}\right) = k[\text{A}]_t = k[\text{A}]_0\, e^{-kt} \qquad (30\text{-}24)$$

La vitesse peut également s'exprimer en termes de la concentration du produit. Ainsi,

$$\text{vitesse} = -\left(\frac{d[\text{P}]}{dt}\right) = k[\text{A}]_0\, e^{-kt} \qquad (30\text{-}25)$$

[7] J. Ruzicka et E. H. Hansen, *Anal. Chim. Acta,* **1978**, *99*, 37 ; J. Ruzicka et E. H. Hansen, *Anal. Chim. Acta,* **1979**, *106*, 207.

Les équations 30-24 et 30-25 expriment la manière dont la vitesse dépend de k, de t et surtout de $[A]_0$, la concentration initiale de l'analyte. À tout instant t, le facteur ke^{-kt} est constant, et la vitesse est proportionnelle à la concentration initiale de l'analyte. L'exemple 30-5 illustre l'utilisation de la méthode différentielle pour calculer la concentration initiale en analyte.

EXEMPLE 30-5

La constante de vitesse d'une réaction de pseudo-ordre 1 vaut 0,156 s^{-1}. Calculez la concentration initiale du réactif si, 10,00 s après le début de la réaction, sa vitesse de disparition est égale à $2{,}79 \cdot 10^{-4}$ M s^{-1}.

Solution

La facteur constant ke^{-kt} vaut

$$ke^{-kt} = (0{,}156\ s^{-1})e^{-(0{,}156\ s^{-1})(10{,}00\ s)} = 3{,}28 \cdot 10^{-2}\ s^{-1}$$

En introduisant les valeurs numériques dans l'équation 30-24, on obtient

$$\begin{aligned}[A]_0 &= \text{vitesse}/ke^{-kt} \\ &= (2{,}79 \cdot 10^{-4}\ M\ s^{-1})/(3{,}28 \cdot 10^{-2}\ s^{-1}) \\ &= 8{,}51 \cdot 10^{-3}\ M\end{aligned}$$

Le choix du moment où l'on mesure une vitesse de réaction se base souvent sur des considérations telles que la commodité, l'existence de réactions secondaires interférentes et la précision inhérente à la mesure à un moment donné. Il est souvent préférable d'effectuer la mesure près de $t = 0$ parce que cette partie de l'exponentielle est pratiquement linéaire (voir, par exemple, les parties initiales des courbes de la figure 30-1) et que l'on peut estimer facilement la pente à partir de la tangente à la courbe. De plus, si la réaction est de pseudo-ordre 1, la consommation de réactif en excès est si faible qu'il n'y a aucune erreur due à la variation de k résultant de la variation de concentration. Enfin, l'*erreur relative* sur la détermination de la pente est minimale au début de la réaction parce que la pente est maximale dans cette région.

La **figure 30-4** illustre comment utiliser la méthode différentielle pour déterminer la concentration en analyte $[A]_0$ à partir des mesures de vitesse expérimentale pour la réaction de l'équation 30-1. Les courbes en trait plein de la figure 30-4a sont des graphiques des valeurs expérimentales de [P], la concentration du produit, en fonction du temps de réaction pour quatre solutions étalons de A. On utilise ensuite ces courbes

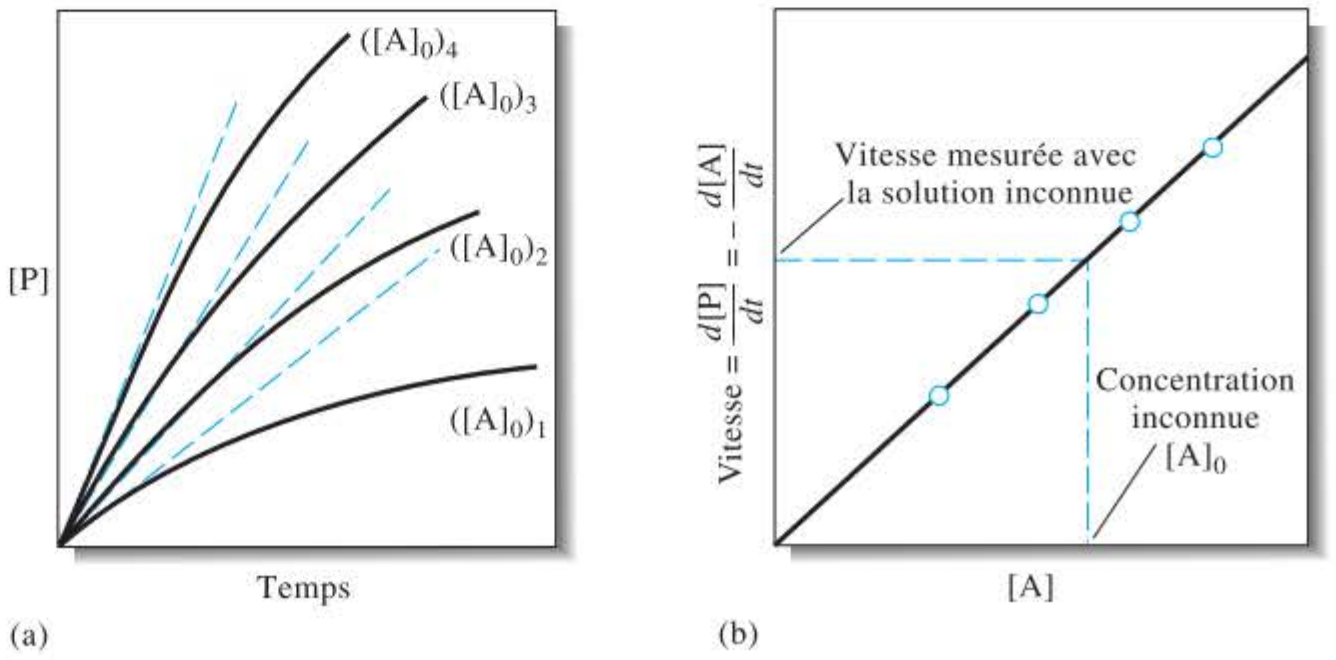


Figure 30-4 Graphique des données pour le dosage de A par la méthode différentielle. (a) Les courbes en trait plein sont les graphiques expérimentaux de la concentration du produit en fonction du temps pour quatre concentrations initiales en A. Les lignes discontinues sont les tangentes à la courbe à $t \rightarrow 0$. (b) Graphique des pentes obtenues à partir des tangentes en (a) en fonction de la concentration en analyte.

pour construire la courbe d'étalonnage différentielle de la figure 30-4b. Pour obtenir les vitesses, on trace les tangentes à l'origine (lignes discontinues) de chacune des courbes de la figure 30-4a. On porte ensuite les pentes des tangentes en fonction de [A], ce qui donne la droite de la figure 30-4b. Les solutions inconnues sont traitées de la même manière et les concentrations en analyte sont évaluées à partir de la courbe d'étalonnage.

Il n'est pas nécessaire d'enregistrer la totalité de la courbe de vitesse, comme on l'a fait sur la figure 30-4a, puisqu'on n'utilise qu'une petite partie du graphique pour mesurer la pente. Pour autant que l'on récolte assez de points pour déterminer la pente initiale avec précision, on gagne du temps en simplifiant la procédure. Des techniques plus sophistiquées d'acquisition et d'analyse numérique des données permettent de mesurer la vitesse avec grande précision à des temps plus longs. Dans certains cas, ces mesures sont plus exactes et plus précises que celles qui sont effectuées près de $t = 0$.

Les méthodes d'intégration

Contrairement à la méthode différentielle, les **méthodes d'intégration** se basent sur des formes intégrées des lois de vitesse, comme le montrent les équations 30-6, 30-7 et 30-9.

Les méthodes graphiques. L'équation 30-6 peut être reformulée pour donner

$$\ln[A]_t = -kt + \ln[A]_0 \tag{30-26}$$

Un graphique du logarithme népérien de la concentration de A (ou de P) mesurée expérimentalement en fonction du temps doit être une droite dont la pente vaut $-k$ et dont l'ordonnée à l'origine est égale à $\ln[A]_0$. L'exemple 30-6 illustre l'utilisation de cette méthode pour le dosage du nitrométhane.

EXEMPLE 30-6

Les données des deux premières colonnes du tableau 30-2 ont été obtenues pour la décomposition de pseudo-ordre 1 du nitrométhane en présence d'un excès de base. Déterminez la concentration initiale du nitrométhane et la constante de vitesse de pseudo-ordre 1 de la réaction.

Solution

Les valeurs des logarithmes népériens des concentrations en nitrométhane sont données dans la troisième colonne du **tableau 30-2**. Les données sont portées en graphique sur la **figure 30-5**. Une analyse des données par la méthode des moindres carrés (voir paragraphe 8D-2) donne une valeur de b, l'ordonnée à l'origine,

$$b = \ln [CH_3NO_2]_0 = -5{,}129$$

ce qui permet de calculer

$$[CH_3NO_2]_0 = 5{,}92 \cdot 10^{-3}\ \text{M}$$

L'analyse par la méthode des moindres carrés donne également la valeur de m, la pente de la droite, qui vaut dans ce cas

$$m = -1{,}62 = -k$$

et donc

$$k = 1{,}62\ \text{s}^{-1}$$

TABLEAU 30-2

Données pour la décomposition du nitrométhane

Temps/s	$[CH_3NO_2]$/M	$\ln[CH_3NO_2]$
0,25	$3{,}86 \cdot 10^{-3}$	−5,557
0,50	$2{,}59 \cdot 10^{-3}$	−5,956
0,75	$1{,}84 \cdot 10^{-3}$	−6,308
1,00	$1{,}21 \cdot 10^{-3}$	−6,717
1,25	$0{,}742 \cdot 10^{-3}$	−7,206

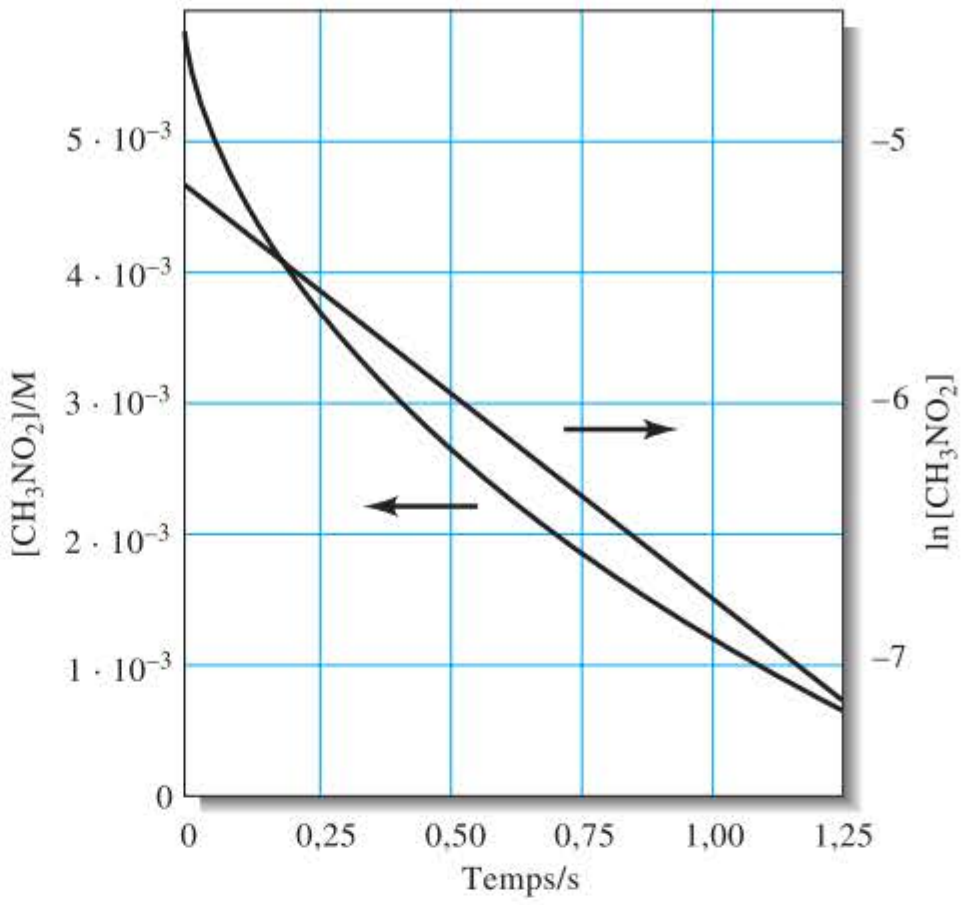


Figure 30-5 Graphiques de la concentration en nitrométhane et de son logarithme népérien en fonction du temps. Les courbes sont relatives à l'exemple 30-6.

Les méthodes à temps fixe. Les méthodes à temps fixe sont basées sur les équations 30-7 ou 30-9. La première d'entre elles peut être reformulée en

$$[A]_0 = \frac{[A]_t}{e^{-kt}} \tag{30-27}$$

La manière la plus simple d'utiliser cette relation consiste à effectuer un étalonnage avec une solution de concentration connue $[A]_0$. Après un temps de réaction t mesuré exactement, $[A]_t$ est déterminé et utilisé pour calculer e^{-kt} à l'aide de l'équation 30-27. Les solutions inconnues sont alors analysées en mesurant $[A]_t$ après exactement le même temps de réaction, ce qui permet d'utiliser la valeur de e^{-kt} fournie par l'étalonnage pour calculer les concentrations en analyte.

L'équation 30-27 peut être facilement adaptée à la situation où l'on mesure $[P]_t$ au lieu de $[A]_t$. On peut reformuler l'équation 30-9 en terme de $[A]_0$, ce qui donne

$$[A]_0 = \frac{[P]_t}{1 - e^{-kt}} \tag{30-28}$$

Une meilleure approche consiste à mesurer [A] ou [P] à deux temps t_1 et t_2. Par exemple, si c'est la concentration du produit qui est mesurée, on a

$$[P]_{t_1} = [A]_0(1 - e^{-kt_1})$$

$$[P]_{t_2} = [A]_0(1 - e^{-kt_2})$$

En soustrayant la première équation de la deuxième, on obtient

$$[A]_0 = \frac{[P]_{t_2} - [P]_{t_1}}{e^{-kt_1} - e^{-kt_2}} = C\left([P]_{t_2} - [P]_{t_1}\right) \tag{30-29}$$

C, l'inverse du dénominateur, est constant pour des valeurs fixées de t_1 et t_2.

L'utilisation de l'équation 30-29 présente un avantage fondamental commun à la plupart des méthodes cinétiques : la détermination absolue de la concentration ou d'une variable proportionnelle à la concentration n'est pas nécessaire. C'est la différence entre les deux concentrations qui est proportionnelle à la concentration initiale de l'analyte.

Un avantage important des méthodes cinétiques est leur insensibilité aux erreurs qui peuvent résulter de la dérive à long terme du système de mesure.

Un exemple important de réaction non catalysée est la méthode à temps fixe de dosage de l'ion thiocyanate, basée sur des mesures spectrophotométriques du complexe rouge thiocyanofer(III). La réaction utilisée est

$$Fe^{3+} + SCN^- \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \underset{\text{rouge}}{Fe(SCN)^{2+}}$$

En présence d'un excès de Fe^{3+}, la réaction est de pseudo-ordre 1 par rapport à SCN^-. Les courbes de la **figure 30-6a** montrent l'augmentation d'absorbance due à l'appari-tion de $Fe(SCN)^{2+}$ en fonction du temps, après le mélange rapide de Fe^{3+} 0,100 M avec diverses concentrations en SCN^- à pH 2. Puisque la concentration de $Fe(SCN)^{2+}$ est liée à l'absorbance par la loi de Beer, on peut utiliser directement les données expérimentales sans les transformer en concentrations. On calcule donc la variation d'absorbance ΔA entre les temps t_1 et t_2 et on la porte en fonction de $[SCN^-]_0$, comme sur la **figure 30-6b**. On détermine ensuite les concentrations inconnues en mesurant ΔA dans les mêmes conditions expérimentales et on obtient la concentration de l'ion thiocyanate à partir de la courbe d'étalonnage ou par l'équation des moindres carrés.

Les méthodes à temps fixe sont intéressantes parce que la quantité mesurée est directement proportionnelle à la concentration de l'analyte et parce que les mesures peuvent être effectuées *à n'importe quel moment* au cours des réactions d'ordre 1. Lorsqu'on utilise des méthodes instrumentales pour contrôler des réactions à l'aide de méthodes à temps fixe, la précision des résultats analytiques est proche de la précision de l'appareil utilisé.

Les méthodes d'ajustement de courbe. Avec les ordinateurs intégrés aux appareils, l'ajustement d'un modèle mathématique à la courbe de la concentration ou du signal en fonction du temps se fait directement. Les techniques d'ajustement calculent les valeurs des paramètres du modèle, dont la concentration initiale de l'analyte, qui « s'ajustent » le mieux aux données. La plus sophistiquée de ces méthodes utilise les paramètres du modèle pour estimer la valeur de la réponse d'équilibre ou d'état stationnaire. Ces méthodes peuvent minimiser les erreurs parce que la position d'équilibre est moins sensible aux variables expérimentales telles que la température, le pH et

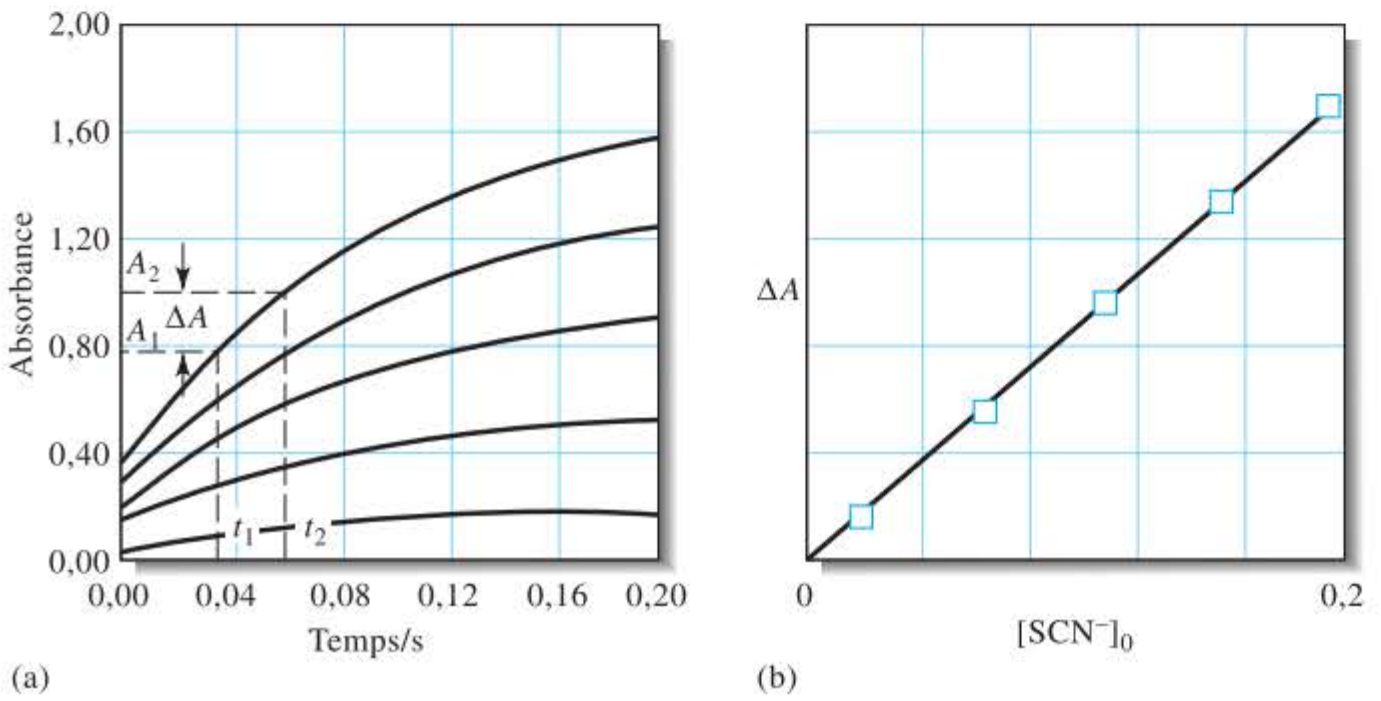


Figure 30-6 (a) Absorbance due à la formation de $Fe(SCN)^{2+}$ en fonction du temps pour cinq concentrations en SCN^-. (b) Graphique de la différence d'absorbance ΔA aux temps t_2 et t_1 en fonction de la concentration en SCN^-.

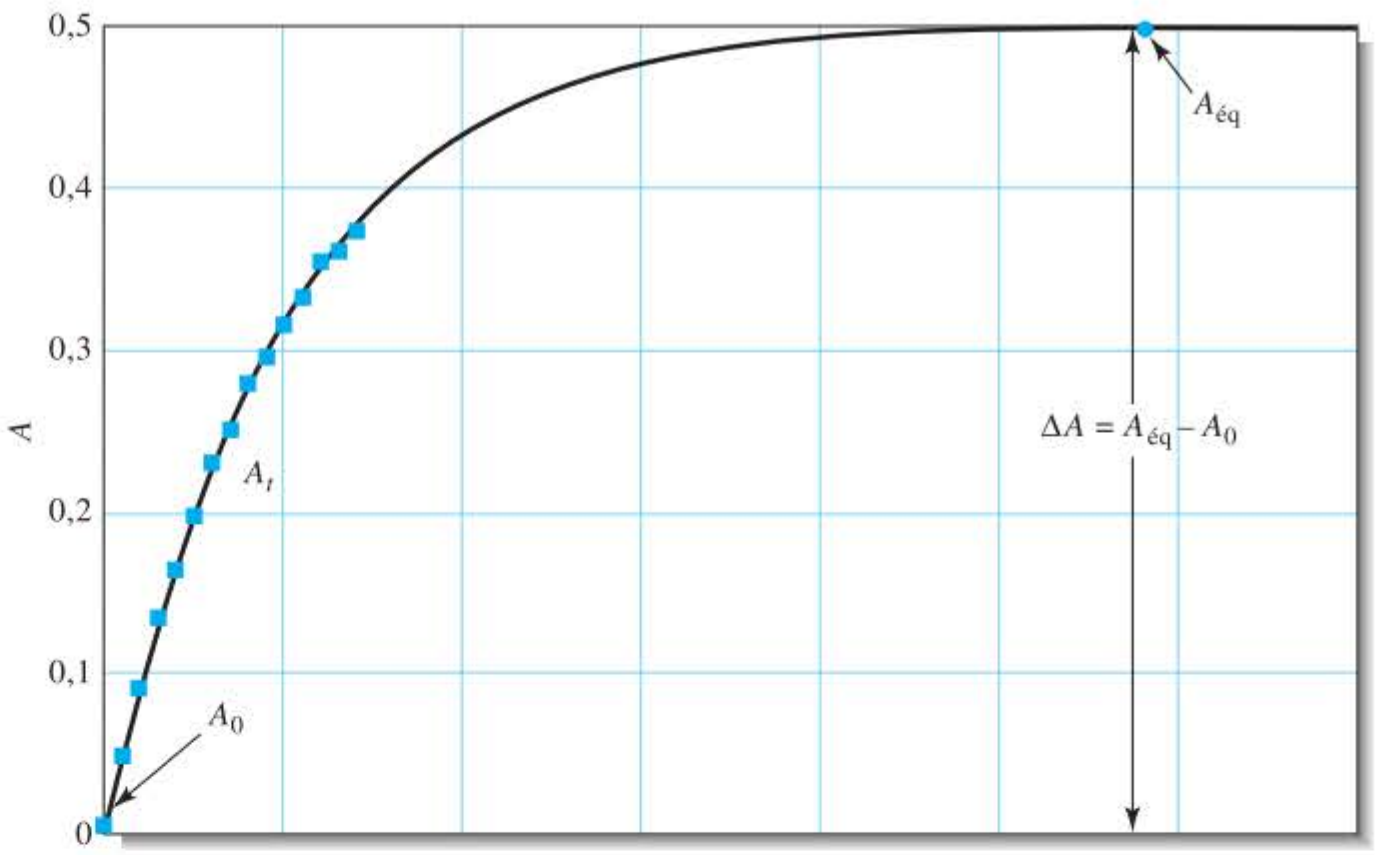


Figure 30-7 L'approche prédictive dans les méthodes cinétiques. On utilise un modèle mathématique, symbolisé par des carrés, qui correspond à la réponse, représentée par la courbe, pendant le régime cinétique de la réaction. On utilise ensuite le modèle pour prédire la valeur d'équilibre du signal, $A_{éq}$, qui est liée à la concentration de l'analyte. Dans cet exemple, on a porté l'absorbance en fonction du temps et on a utilisé la valeur initiale pour prédire $A_{éq}$, la valeur d'équilibre, symbolisé par un cercle. Reproduit (adapté) avec l'autorisation de G. L. Mieling et H. L. Pardue, *Anal. Chem.*, **1978**, *50*, 1611, **DOI** : 10.1021/ac50034a011. Copyright 1978 American Chemical Society.

les concentrations des réactifs. La **figure 30-7** illustre l'utilisation de cette méthode pour prédire l'absorbance à l'équilibre à partir de données obtenues pendant le régime cinétique de la courbe de réponse. L'absorbance à l'équilibre est ensuite reliée à la concentration de l'analyte de la manière habituelle.

L'ordinateur favorise le développement de nombreuses techniques innovantes pour les méthodes cinétiques. Quelques méthodes récentes de minimisation d'erreurs ne nécessitent pas la connaissance préalable de l'ordre de réaction du système utilisé, mais utilisent plutôt un modèle généralisé. D'autres méthodes encore calculent les paramètres du modèle au fur et à mesure de la récolte des données au lieu d'utiliser des méthodes de traitement en vrac.

Résumé de la feuille de calcul Dans le dernier exercice du chapitre 13 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*, 2e éd., on explore la méthode des vitesses initiales pour déterminer la concentration d'un analyte. On détermine les vitesses initiales par une analyse des moindres carrés et on les utilise pour établir une courbe d'étalonnage et son équation, ce qui permet de déterminer une concentration inconnue.

30C APPLICATIONS DES MÉTHODES CINÉTIQUES

Les réactions utilisées dans les méthodes cinétiques peuvent être classées en deux catégories : **catalysées** ou **non catalysées**. Comme on l'a déjà noté, les réactions catalysées sont les plus utilisées à cause de leur sélectivité et de leur sensibilité très supérieures. Toutefois, on préfère les réactions non catalysées lorsqu'on a besoin de mesures rapides et automatisées ou si la sensibilité de la méthode de détection est grande.[8]

[8] Pour des revues d'applications des méthodes cinétiques, voir H. O. Mottola, *Kinetic Aspects of Analytical Chemistry*, New York : Wiley, 1988, p. 88-121 ; D. Perez-Bendito et M. Silva, *Kinetic Methods in Analytical Chemistry*, New York : Halsted Press-Wiley, 1988 p. 31-189.

30C-1 Les méthodes catalytiques

Les méthodes catalytiques ont été utilisées pour doser des composés inorganiques et organiques.

Modèle moléculaire du sucrose. Le sucrose est un disaccharide constitué de deux monosaccharides liés, un glucose cyclique (cycle à 6) et un fructose cyclique (cycle à 5). Le sucrose est le sucre de table courant.

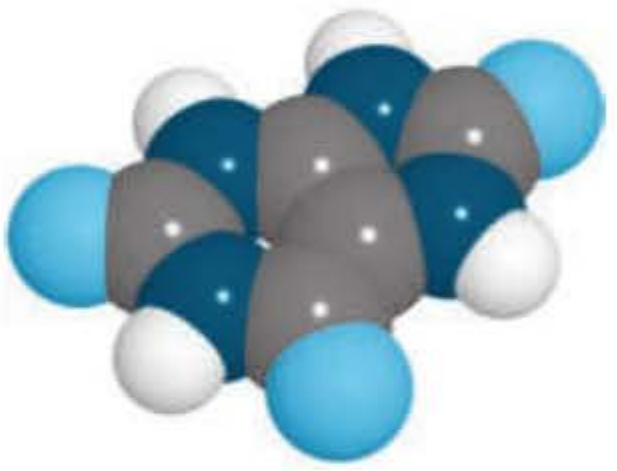
Dosage d'espèces inorganiques

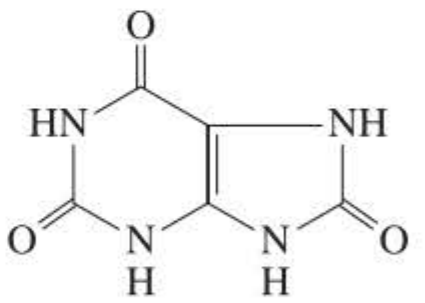
De nombreux cations et anions inorganiques catalysent des réactions indicatrices, c'est-à-dire des réactions dont les vitesses se mesurent facilement par des méthodes instrumentales comme la spectrophotométrie d'absorption, la spectrométrie de fluorescence ou l'électrochimie. On choisit donc des conditions expérimentales telles que la vitesse soit proportionnelle à la concentration du catalyseur, et on peut déterminer la concentration du catalyseur à partir des mesures de vitesse. Ces méthodes catalytiques permettent souvent la détection extrêmement sensible de la concentration en catalyseur. Les méthodes cinétiques basées sur la catalyse par des analytes inorganiques sont largement utilisées. Ainsi, la littérature dans ce domaine répertorie plus de 40 cations et de 15 anions qui ont été dosés à l'aide de diverses réactions indicatrices.[9] Le **tableau 30-3** donne des méthodes catalytiques pour plusieurs espèces inorganiques ainsi que la réaction indicatrice utilisée, la méthode de détection et la limite de détection.

Dosage d'espèces organiques

Les enzymes sont utilisés comme catalyseurs dans les plus importantes applications des réactions catalysées pour les analyses organiques. Ces méthodes ont été utilisées pour le dosage des enzymes et des substrats, et servent de base pour de nombreux tests de dépistage de routine automatisés effectués par milliers dans les laboratoires d'analyse médicale du monde entier.

De nombreux substrats d'enzyme ont été dosés à l'aide de réactions catalysées par des enzymes. Le **tableau 30-4** donne quelques substrats qui sont dosés dans diverses applications. Parmi ces applications, une des plus importantes est le dosage de l'urée dans le sang* qui est décrit dans l'encadré 30-3.





Modèle moléculaire de l'acide urique. L'acide urique est essentiel au processus de digestion. Toutefois, si le corps produit trop d'acide urique ou s'il n'en excrète pas assez, des taux élevés d'acide urique dans le sang peuvent conduire à la formation de cristaux d'urate de sodium qui se concentrent dans les articulations et les tendons, et causent des inflammations et des douleurs aiguës associées à l'arthrite goutteuse et à la goutte.

TABLEAU 30-3

Méthodes catalytiques pour les espèces inorganiques

Analyte	Réaction indicatrice	Méthode de détection	Limite de détection ng/mL
Cobalt	Catéchol + H_2O_2	Spectrophotométrie	3
Cuivre	Hydroquinone + H_2O_2	Spectrophotométrie	0,2
Fer	$H_2O_2 + I^-$	Potentiométrie	50
Mercure	$Fe(CN)_6^{4-} + C_6H_5NO$	Spectrophotométrie	60
Molybdène	$H_2O_2 + I^-$	Spectrophotométrie	10
Bromure	Décomposition de BrO_3^-	Spectrophotométrie	3
Chlorure	$Fe^{2+} + ClO_3^-$	Spectrophotométrie	100
Cyanure	Réduction de l'*o*-dinitrobenzène	Spectrophotométrie	100
Iodure	Ce(IV) + As(III)	Potentiométrie	0,2
Oxalate	Rhodamine B + $Cr_2O_7^{2-}$	Spectrophotométrie	20

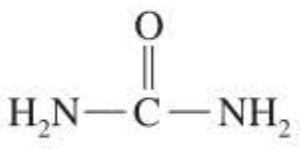
[9] M. Kopanica et V. Stara, dans *Comprehensive Analytical Chemistry*, G. Svehla, éd., Vol. 18, p. 11-227. New York : Elsevier, 1983.

*N.d.tr. : en anglais : *Blood Urea Nitrogen (BUN).*

TABLEAU 30-4

Quelques substrats importants[10]

Substrat	Enzyme	Application
Éthanol	Alcool déshydrogénase	Application de la loi, alcoolisme
Galactose	Galactose oxydase	Diagnostic de la galactosémie
Glucose	Glucose oxydase	Diagnostic du diabète
Lactose	Lactase	Produits alimentaires
Maltose	α-Glucosidase	Produits alimentaires
Pénicilline	Pénicillinase	Préparations pharmaceutiques
Phénol	Tyrosinase	Eau et eaux usées
Sucrose	Invertase	Produits alimentaires
Urée	Uréase	Diagnostic des maladies de foie et de rein
Acide urique	Uricase	Diagnostic de goutte, leucémie, lymphome



Modèle moléculaire de l'urée. L'urée est le diamide de l'acide carbonique. Produite par le métabolisme des protéines, elle est excrétée dans les urines des mammifères.

On peut immobiliser des enzymes en les piégeant dans un gel, par adsorption sur un support solide, ou par liaison covalente à un solide.

ENCADRÉ 30-3

Le dosage enzymatique de l'urée

Le dosage de l'urée dans le sang et l'urine s'effectue souvent en mesurant la vitesse d'hydrolyse de l'urée en présence d'uréase. L'équation de la réaction est

$$CO(NH_2)_2 + 2H_2O \xrightarrow{\text{uréase}} NH_4^+ + HCO_3^-$$

Comme le suggère l'exemple 30-4, on peut doser l'urée en mesurant la vitesse initiale d'apparition des produits de cette réaction. La grande sélectivité de l'enzyme permet d'utiliser des méthodes de détection non sélectives, comme la conductivité électrique, pour mesurer les vitesses initiales. Il y a des appareils commerciaux basés sur ce principe. L'échantillon est mélangé avec une petite quantité d'une solution tamponnée d'enzyme dans une cellule de conductivité. La vitesse maximale d'augmentation de la conductivité est mesurée pendant les 10 premières secondes, et la concentration de l'urée est déterminée à partir d'une courbe d'étalonnage consistant en un graphique de la vitesse initiale maximale en fonction de la concentration en urée. La précision de l'appareil est de l'ordre de 2 à 5% pour des concentrations comprises entre 2 et 10 mM.

Une autre méthode pour suivre la vitesse d'hydrolyse de l'urée utilise une électrode indicatrice des ions ammonium (paragraphe 21D). Dans ce cas, la production de NH_4^+ est suivie par potentiométrie et est utilisée pour obtenir la vitesse de réaction. Dans une autre approche, on peut immobiliser l'uréase à la surface d'une électrode sensible au pH et suivre la vitesse de changement de pH. On a aussi immobilisé beaucoup d'enzymes sur des supports tels que des gels, des membranes, des parois de tubes, des billes de verre, des polymères et des couches minces. Les **enzymes immobilisées** sont souvent plus stables que leurs équivalents solubles. De plus, on peut les réutiliser souvent pour des milliers d'analyses.

De nombreuses espèces inorganiques peuvent aussi être dosées à l'aide de réactions enzymatiques, notamment l'ammoniac, le peroxyde d'hydrogène, le dioxyde de carbone, l'hydroxylamine, ainsi que les ions nitrate, phosphate et pyrophosphate.

On a décrit des méthodes cinétiques pour doser plusieurs centaines d'enzymes. Certaines de ces enzymes sont importantes dans le diagnostic des maladies de foie, comme la transaminase glutamique oxaloacétique (TGO ou SGOT), la transaminase

[10] Pour plus d'informations, voir G. G. Guilbault, *Analytical Uses of Immobilized Enzymes*. New York : Dekker, 1984 ; P. W. Carr et L. D. Bowers, *Immobilized Enzymes in Analytical and Clinical Chemistry*. New York : Wiley, 1980.

glutamique-pyruvique (TGP ou SGPT) et la lactase déshydrogénase (LDH). Des taux élevés de SGOT, SGPT et LDH peuvent également s'observer après des crises cardiaques. La présence de ces enzymes et de créatine phosphokinase est souvent le signe d'un infarctus du myocarde. D'autres enzymes utiles pour des diagnostics compennent des hydrolases comme l'amylase, la lipase et la phosphatase alcaline, la phosphohexose isomérase et l'aldolase.

Les méthodes cinétiques sont nécessaires pour déterminer les activités enzymatiques puisque l'enzyme est un catalyseur et n'affecte que la vitesse réactionnelle.

En outre, on connaît quelque deux douzaines de cations et d'anions inorganiques qui diminuent les vitesses de certaines réactions enzymatiques indicatrices. On peut donc doser ces **inhibiteurs** à partir de la diminution de vitesse réactionnelle qu'entraîne leur présence.

Les **activateurs d'enzyme** sont des substances, souvent des ions inorganiques, qui doivent être présentes pour que certaines enzymes puissent avoir une activité catalytique. On peut doser ces activateurs sur base de leur effet sur les vitesses des réactions enzymatiques. Par exemple, on a pu détecter dans le plasma sanguin des concentrations en magnésium de 10 ppb, en se basant sur l'activation qu'exerce ce cation sur la déshydrogénase isocitrique.

On peut utiliser des enzymes pour doser les activateurs et les inhibiteurs. Les activateurs augmentent la vitesse de réaction, alors que les inhibiteurs la ralentissent.

30C-2 Les réactions non catalysées

Comme on l'a noté précédemment, les méthodes cinétiques basées sur des réactions non catalysées sont beaucoup moins utilisées que celles qui impliquent un catalyseur. Deux de ces méthodes ont déjà été décrites (pages 835 et 837).

En général, on peut utiliser des réactions non catalysées lorsqu'on utilise des réactifs sélectifs avec des méthodes de détection sensibles. Par exemple, on peut contrôler la sélectivité d'agents complexants en ajustant le pH du milieu pour le dosage d'ions métalliques, comme on l'a vu dans le paragraphe 17D-8. On peut augmenter la sensibilité en utilisant un détecteur spectrophotométrique pour contrôler des réactifs qui forment des complexes dont le coefficient d'absorption molaire est élevé, comme c'est le cas pour le dosage du Cu^{2+} présenté dans le problème 30-13. Une autre méthode extrêmement sensible consiste à choisir des complexes fluorescents dont on mesure la vitesse de variation de fluorescence pour évaluer la concentration de l'analyte (voir problème 30-14).

La précision des méthodes cinétiques tant catalytiques que non catalytiques dépend des conditions expérimentales telles que le pH, la force ionique et la température. Lorsque ces paramètres sont soigneusement contrôlés, on observe habituellement des écarts-types relatifs de l'ordre de 1 à 10%. L'automatisation des méthodes cinétiques et l'analyse informatisée des données peuvent souvent améliorer la précision relative à mieux que 1%.

30C-3 Dosage cinétique des constituants dans les mélanges

Une application importante des méthodes cinétiques est l'analyse d'espèces voisines dans des mélanges, comme des cations alcalino-terreux ou des composés organiques qui ont les mêmes groupements fonctionnels. Par exemple, supposons que deux espèces A et B réagissent avec le même réactif en excès pour former des produits dans des conditions de pseudo-ordre 1 :

$$A + R \xrightarrow{k_A} P$$

$$B + R \xrightarrow{k_B} P'$$

En général, les valeurs de k_A et k_B sont différentes. Donc, si $k_A > k_B$, A est consommé avant B. Il est possible de montrer que, si le rapport k_A/k_B est supérieur à environ 500, 99% de A aura disparu avant que 1% de B ne soit consommé. Dès lors, on peut doser séparément A sans interférence significative de B à condition de mesurer la vitesse peu après le mélange.

Lorsque le rapport des deux constantes de vitesse est proche de l'unité, le dosage des deux espèces est toujours possible si l'on recourt à des méthodes plus complexes de traitement des données. Beaucoup de ces méthodes utilisent des techniques d'étalonnage chimiométriques multivariables, comme celles qui sont décrites dans l'encadré 8-3. Les détails de ces **méthodes cinétiques multicomposants** dépassent le cadre de cet ouvrage.[11]

SUR LE WEB

Utilisez un moteur de recherche pour trouver des fabricants d'appareils qui produisent des analyseurs de glucose basés sur des réactions enzymatiques. Cherchez une société qui fabrique un analyseur spectrophotométrique et une qui fabrique un analyseur électrochimique. Comparez les caractéristiques des deux appareils, comme l'exactitude, la précision, la sensibilité et le prix.

QUESTIONS ET PROBLÈMES

30-1. Définissez les termes suivants tels qu'ils sont utilisés dans les méthodes cinétiques d'analyse.
*(a) ordre de réaction
(b) pseudo-ordre 1
*(c) enzyme
(d) substrat
*(e) constante de Michaelis
(f) méthode différentielle
*(g) méthode d'intégration
(h) réaction indicatrice

30-2. L'analyse des constituants d'un mélange par des méthodes cinétiques est parfois appelée « séparation cinétique ». Expliquez la signification de cette expression.

***30-3.** Donnez trois avantages des méthodes cinétiques. Pouvez-vous donner deux limitations possibles des méthodes cinétiques par rapport aux méthodes d'équilibre ?

30-4. Expliquez pourquoi on réalise des conditions de pseudo-ordre 1 dans la plupart des méthodes cinétiques.

***30-5.** Développez une expression de la demi-vie du réactif en fonction de la constante de vitesse k dans un processus de pseudo-ordre 1.

30-6. Calculez la durée de vie (en s) pour des réactions d'ordre 1 correspondant à
*(a) $k = 0{,}497\ s^{-1}$.
(b) $k = 6{,}62\ h^{-1}$.
*(c) $[A]_0 = 3{,}16$ M et $[A]_t = 0{,}496$ M à $t = 3876$ s.
(d) $[P]_\infty = 0{,}176$ M et $[P]_t = 0{,}0423$ M à $t = 9{,}54$ s. (Supposez que 1 mole de produit se forme par mole d'analyte qui a réagi.)
*(e) demi-vie $t_{1/2} = 26{,}5$ ans.
(f) $t_{1/2} = 0{,}583$ s.

30-7. Calculez la constante de vitesse d'ordre 1 d'une réaction qui atteint un avancement de 75,0% en
*(a) 0,0100 s.
(b) 0,100 s.
*(c) 1,00 s.
(d) 5280 s.
*(e) 26,8 µs.
(f) 8,86 ns.

30-8. Calculez le nombre de demi-vies $t_{1/2}$ requises pour atteindre les avancements suivants :
*(a) 10%
(b) 50%
*(c) 90%
(d) 99%
*(e) 99,9%
(f) 99,99%

30-9. Calculez le nombre de durées de vie τ requises pour qu'une réaction de pseudo-ordre 1 atteigne les avancements donnés dans le problème 30-8.

30-10. Calculez l'erreur relative associée à l'hypothèse que k' est constant au cours d'une réaction de pseudo-ordre 1 dans les conditions suivantes.

	Avancement de la réaction/%	Excès de réactif
*(a)	1	5×
(b)	1	10×
*(c)	1	50×
(d)	1	100×
*(e)	5	5×
(f)	5	10×
*(g)	5	100×
(h)	63,2	5×
*(i)	63,2	10×
(j)	63,2	50×
*(k)	63,2	100×

[11] Pour quelques applications des méthodes cinétiques aux mélanges multicomposants, voir H. O. Mottola, *Kinetic Aspects of Analytical Chemistry,* New York : Wiley, 1988, p. 122-148 ; D. Perez-Bendito et M. Silva, *Kinetic Methods in Analytical Chemistry,* New York : Halsted Press-Wiley, 1988 p. 172-189.

30-11. Montrez que pour une réaction enzymatique obéissant à l'équation 30-19, la concentration en substrat pour laquelle la vitesse vaut $v_{max}/2$ est égale à K_m.

***30-12.** L'équation 30-19 peut être reformulée pour donner l'équation

$$\frac{1}{d[P]/dt} = \frac{K_m}{v_{max}[S]} + \frac{1}{v_{max}}$$

où $v_{max} = k_2[E]_0$, la vitesse maximale lorsque [S] est grand.

(a) Suggérez une manière d'employer cette équation pour construire une courbe d'étalonnage (de travail) pour le dosage enzymatique du substrat.

(b) Expliquez comment utiliser la courbe d'étalonnage pour déterminer K_m et v_{max}.

***30-13.** En milieu acide, le cuivre(II) forme un complexe 1:1 avec l'agent complexant organique R. La formation du complexe peut être contrôlée par spectrophotométrie à 480 nm. Utilisez les données suivantes recueillies dans des conditions de pseudo-ordre 1 pour construire une courbe d'étalonnage de la vitesse en fonction de la concentration de R. Calculez la concentration du cuivre(II) dans un inconnu dont la vitesse dans les mêmes conditions vaut $6{,}2 \cdot 10^{-3}\ A\ s^{-1}$. Calculez aussi l'écart-type sur la concentration.

$c_{Cu^{2+}}$/ppm	Vitesse/$A\ s^{-1}$
3,0	$3{,}6 \cdot 10^{-3}$
5,0	$5{,}4 \cdot 10^{-3}$
7,0	$7{,}9 \cdot 10^{-3}$
9,0	$10{,}3 \cdot 10^{-3}$

30-14. L'aluminium forme un complexe 1:1 avec le *p*-méthoxybenzoylhydraxonal hydroxy-2-naphtaldéhyde qui présente une émission de fluorescence à 475 nm. Dans des conditions de pseudo-ordre 1, un graphique de la vitesse de réaction initiale (unités d'émission par seconde) en fonction de la concentration en aluminium (en µM) donne une droite qui est décrite par l'équation

$$\text{vitesse} = 1{,}74c_{Al} - 0{,}225$$

Calculez la concentration en aluminium dans une solution qui présente une vitesse de 0,76 unités d'émission par seconde dans les mêmes conditions expérimentales.

***30-15.** La monoamine oxydase catalyse l'oxydation des amines en aldéhydes. Pour la tryptamine, K_m de l'enzyme vaut $4{,}0 \cdot 10^{-4}$ M et $v_{max} = k_2[E]_0 = 1{,}6 \cdot 10^{-3}$ µM/min à pH 8. Calculez la concentration d'une solution de tryptamine qui réagit à la vitesse de 0,18 µM/min en présence d'amine oxydase dans ces conditions. Supposez que [tryptamine] << K_m.

30-16. Les donnés suivantes représentent les concentrations des produits en fonction du temps au cours des stades initiaux de réactions de pseudo-ordre 1 avec différentes concentrations initiales de l'analyte $[A]_0$

t/s	[P]/M				
0	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
10	0,00004	0,00018	0,00027	0,00037	0,00014
20	0,00007	0,00037	0,00055	0,00073	0,00030
50	0,00018	0,00091	0,00137	0,00183	0,00072
100	0,00036	0,00181	0,00272	0,00362	0,00144
$[A]_0$/M	0,01000	0,05000	0,07500	0,10000	inconnu

Pour chaque concentration en analyte, calculez la vitesse de réaction initiale moyenne à partir des cinq valeurs de temps données. Portez en graphique la vitesse initiale en fonction de la concentration en analyte. Calculez la pente et l'ordonnée à l'origine par la méthode des moindres carrés et déterminez la concentration inconnue.

Conseil : un bon moyen de calculer la vitesse initiale pour une concentration donnée en analyte est de trouver $\Delta[P]/\Delta t$ pour l'intervalle de 0 à 10 s, l'intervalle de 10 à 20 s, l'intervalle de 20 à 50 s et l'intervalle de 50 à 100 s, et de faire ensuite la moyenne des quatre valeurs obtenues. On peut aussi utiliser la pente de la droite des moindres carrés d'un graphique de [P] en fonction de *t* pour l'intervalle de 0 à 100 s.

***30-17.** Calculez les concentrations des produits en fonction du temps pour une réaction de pseudo-ordre 1 avec $k' = 0{,}015\ s^{-1}$ et $[A]_0 = 0{,}005$ M. Utilisez des valeurs du temps de 0,000 s ; 0,001 s ; 0,01 s ; 0,1 s ; 0,2 s ; 0,5 s ; 1,0 s ; 2,0 s ; 5,0 s ; 10,0 s ; 20,0 s ; 50,0 s ; 100,0 s ; 200,0 s ; 500,0 s et 1000,0 s. À partir des deux premières valeurs du temps, calculez la « vraie » vitesse initiale de la réaction. Déterminez approximativement le pourcentage d'avancement de la réaction lorsque la vitesse initiale chute à (a) 99% et (b) 95% de la vraie valeur.

30-18. Problème-défi. L'hydrolyse de la *N*-glutaryl-L-phénylalaline-*p*-nitroanilide (GPNA) par l'enzyme α-chymotrypsine (CT) pour former la *p*-nitroaniline et la *N*-glutaryl-L-phénylalanine suit le mécanisme de Michaelis-Menten dans ses premiers stades.

(a) Montrez que l'équation 30-19 peut être transformée pour donner l'équation :

$$\frac{1}{v_i} = \frac{K_m}{v_{max}[S]_0} + \frac{1}{v_{max}}$$

où v_i est la vitesse initiale, $(d[P]/dt)_i$, v_{max} vaut $k_2[E]_0$, et $[S]_0$ est la concentration initiale en

GPNA. Cette équation est souvent appelée l'équation de Lineweaver-Burke. Un graphique de $1/v_i$ en fonction de $1/[S]_0$ est appelé un graphique de Lineweaver-Burke.

(b) Pour [CT] = $4{,}0 \cdot 10^{-6}$ M, utilisez les résultats suivants et le graphique de Lineweaver-Burke pour déterminer K_m, v_{max} et k_2.

$[GPNA]_0$/mM	v_i/μM s^{-1}
0,250	0,037
0,500	0,063
10,0	0,098
15,0	0,118

(c) Montrez que l'équation de Michaelis-Menten pour la vitesse initiale peut être transformée pour donner l'équation de Hanes-Woolfe :

$$\frac{[S]}{v_i} = \frac{[S]_0}{v_{max}} + \frac{K_m}{v_{max}}$$

Utilisez un graphique de Hanes-Woolfe des données en (b) pour déterminer K_m, v_{max} et k_2.

(d) Montrez que l'équation de Michaelis-Menten pour la vitesse initiale peut être transformée pour donner l'équation de Eadie-Hofster :

$$v_i = -\frac{K_m v_i}{[S]_0} + v_{max}$$

Utilisez un graphique de Eadie-Hofster des données en (b) pour déterminer K_m, v_{max} et k_2.

(e) Lequel de ces graphiques devrait être le plus exact pour déterminer K_m et v_{max} dans la situation donnée ? Commentez et justifiez votre réponse.

(f) Il faut doser le substrat GPNA dans un échantillon biologique en utilisant les données du point (b) pour construire une courbe d'étalonnage. On a analysé trois échantillons dans les mêmes conditions qu'au point (b) et on a obtenu des vitesses initiales de 0,069, 0,102 et 0,049 μM s^{-1}. Quelles étaient les concentrations en GNPA dans ces échantillons ? Quels étaient les écarts-types sur les concentrations ?

CHAPITRE 31

Introduction aux séparations analytiques

Les séparations sont extrêmement importantes dans les synthèses, en chimie industrielle, dans les sciences biomédicales et dans les analyses chimiques. La photo montre une raffinerie de pétrole. La première étape d'un processus de raffinage est la séparation du pétrole en fractions sur base de leur point d'ébullition dans de grandes tours de distillation. On introduit le pétrole dans un grand alambic où ce mélange est chauffé. Les composés qui ont le point d'ébullition le plus bas se vaporisent les premiers. La vapeur monte dans la grande colonne de distillation où elle se condense en un liquide plus pur. En réglant les températures de l'alambic et de la colonne, on peut contrôler les domaines de points d'ébullition des fractions condensées.

Les séparations analytiques s'effectuent à une échelle de laboratoire beaucoup plus petite que cette distillation à échelle industrielle. Les méthodes de séparation introduites dans ce chapitre comprennent la précipitation, la distillation, l'extraction, l'échange d'ions et diverses techniques chromatographiques.

© Charles E. Rotkin/CORBIS

Très peu de techniques de mesure utilisées pour les analyses chimiques sont spécifiques pour une seule espèce chimique. C'est pourquoi, dans la plupart des analyses, il faut considérer comment traiter des espèces étrangères qui diminuent le signal de l'analyte ou qui produisent un signal qu'on ne peut distinguer de celui de l'analyte. On appelle ***interférence*** *ou* ***interférent*** *une substance qui affecte un signal analytique ou le bruit de fond.*

Une **interférence**, ou un **interférent**, est une espèce chimique qui cause une erreur systématique dans une analyse en augmentant ou en diminuant le signal analytique ou le bruit de fond.

On peut utiliser plusieurs méthodes pour traiter les interférences dans les procédures analytiques, comme on l'expose dans le paragraphe 8D-3. Les ***séparations*** *isolent l'analyte de constituants potentiellement interférents. De plus, on utilise souvent des techniques telles que la modification de matrice, le masquage, la dilution et la saturation pour compenser les effets des interférences. On peut parfois utiliser la méthode de l'étalon interne ou des additions connues pour compenser ou pour réduire les effets des interférences. Dans ce chapitre, on cible les méthodes de séparation qui sont les méthodes les plus efficaces et les plus utilisées pour remédier aux interférences.*

Les principes fondamentaux d'une séparation sont illustrés sur la ***figure 31-1****.*[1] *Comme on le voit, les séparations peuvent être complètes ou partielles. Dans le processus de séparation, la matière est transportée tandis que ses composants subissent une redistribution spatiale. Notez qu'une séparation requiert toujours de l'énergie parce que le processus inverse, le mélange à volume constant, est spontané, car accompagné d'une augmentation d'entropie. Les séparations peuvent être préparatives ou analytiques. On se focalise ici sur les séparations analytiques bien que beaucoup de principes identiques soient appliqués dans les séparations préparatives.*

[1] Voir J. C. Giddings, *Unified Separation Science*, New York : Wiley, 1991, p. 1-7.

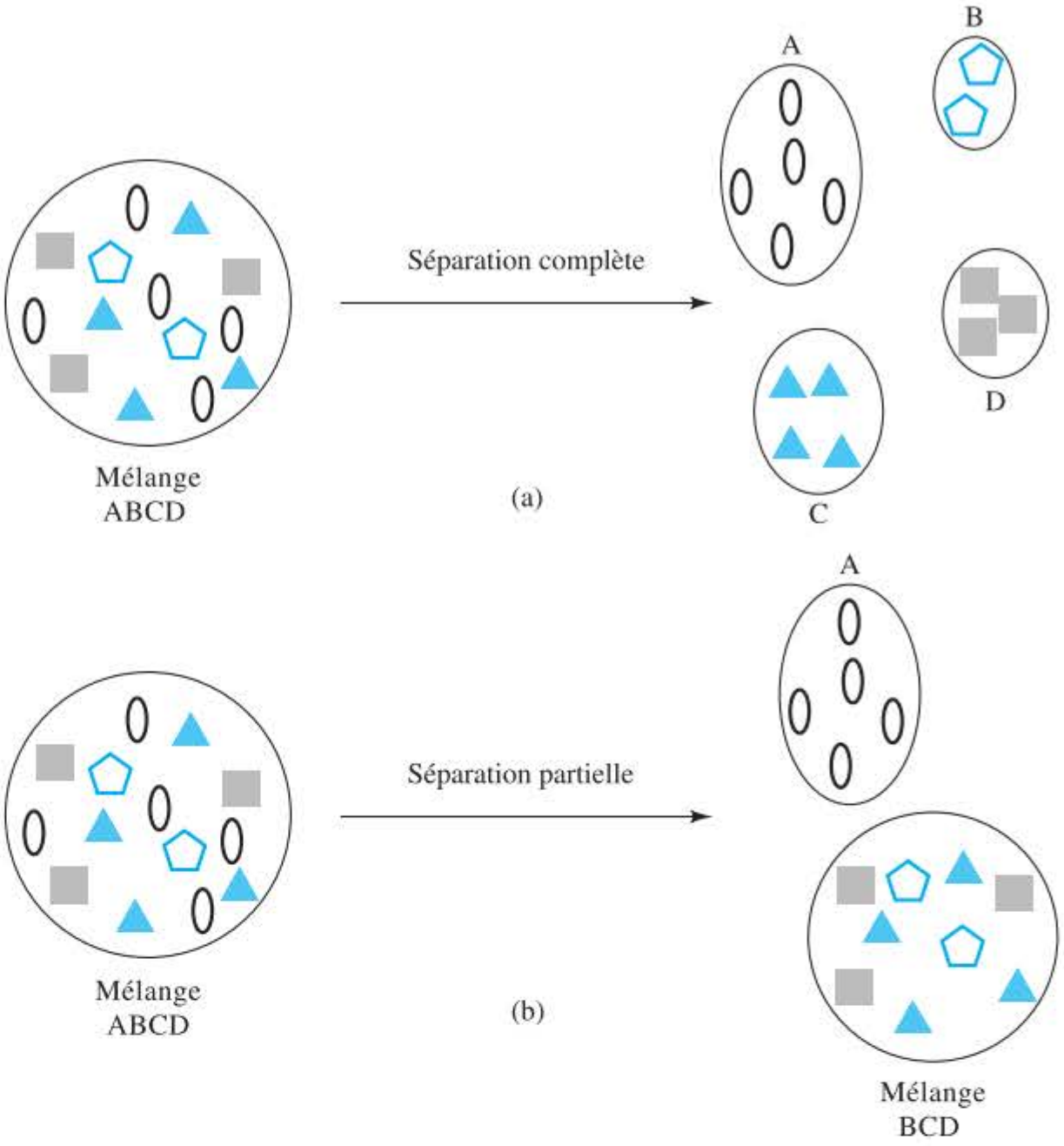


Figure 31-1 Principes de séparation. En (a), un mélange de 4 composés est totalement séparé de façon que chaque composé occupe une région spatiale différente. En (b), on montre une séparation partielle où l'espèce A est isolée du mélange restant de B, C et D. Le processus inverse de la séparation est le mélange à volume constant.

En général, le but d'une séparation analytique est d'éliminer ou de réduire les interférences pour que l'on puisse obtenir des informations analytiques quantitatives sur des mélanges complexes. Les séparations peuvent aussi permettre d'identifier des constituants isolés si l'on fait des corrélations appropriées ou si l'on utilise une technique de mesure sensible à la structure, comme la spectrométrie de masse. Avec des techniques telles que la chromatographie, on obtient une information quantitative quasi simultanément avec la séparation. Dans d'autres méthodes, l'étape de séparation est distincte et tout à fait indépendante de l'étape de mesure qui suit.

Le ***tableau 31-1*** *donne plusieurs méthodes de séparation qui sont utilisées couramment, comme (1) la précipitation chimique ou électrolytique, (2) la distillation, (3) l'extraction par un solvant, (4) l'échange d'ions, (5) la chromatographie, (6) l'électrophorèse et (7) le fractionnement en continu dans un champ. Les quatre premières méthodes sont exposées dans les paragraphes 31A à 31D de ce chapitre. Une introduction à la chromatographie est présentée dans le paragraphe 31E. Les chapitres 32 et 33 se rapportent respectivement aux chromatographies gazeuse et liquide, alors que le chapitre 34 traite de l'électrophorèse, du fractionnement en continu dans un champ et d'autres méthodes de séparation.*

31A SÉPARATION PAR PRÉCIPITATION

Les séparations par précipitation nécessitent de grandes différences de solubilité entre l'analyte et les interférents potentiels. La faisabilité de ce type de séparation peut être déterminée théoriquement par des calculs de solubilité tels que ceux du paragraphe 11C. Toutefois, plusieurs autres facteurs peuvent s'opposer à l'utilisation de la précipitation pour effectuer une séparation. Ainsi, les divers phénomènes de coprécipitation décrits

TABLEAU 31-1

Méthodes de séparation

Méthode	Base de la méthode
Séparation mécanique de phases	
a. Précipitation et filtration	Différence de solubilité des composés formés
b. Distillation	Différence de tension de vapeur des composés
c. Extraction	Différence de solubilité dans deux liquides non miscibles
d. Échange d'ions	Différence d'interaction des réactifs avec une résine échangeuse d'ions
Chromatographie	Différence de vitesse des solutés dans la phase stationnaire
Électrophorèse	Différence de vitesse de migration des espèces chargées dans un champ électrique
Fractionnement en continu dans un champ	Différence d'interaction avec un champ ou un gradient appliqué perpendiculairement à la direction de déplacement

dans le paragraphe 12A-5 peuvent causer une contamination importante d'un précipité par un composé indésirable, bien que le produit de solubilité de ce dernier ne soit pas atteint. De même, la vitesse d'une précipitation théoriquement possible peut être trop faible pour être utilisable dans une séparation. Enfin, lorsque des précipités forment des suspensions colloïdales, la coagulation peut être difficile et lente, surtout si on essaie d'isoler une petite quantité de phase solide.

De nombreux agents de précipitation ont été employés pour des séparations inorganiques quantitatives. Quelques-uns des plus utilisés sont décrits dans les paragraphes suivants.

31A-1 Séparations basées sur le contrôle de l'acidité

Il y a d'énormes différences de solubilité entre les hydroxydes, les oxydes hydratés et les acides de divers éléments. De plus, on peut faire varier la concentration des ions H^+ ou OH^- d'un facteur égal ou supérieur à 10^{15} et la contrôler facilement à l'aide de tampons. Par conséquent, de nombreuses séparations basées sur le contrôle du pH sont possibles en théorie. En pratique, ces séparations peuvent être classées en trois catégories : celles qui sont effectuées (1) dans des solutions relativement concentrées d'acides forts, (2) dans des solutions tamponnées à des valeurs de pH intermédiaires et (3) dans des solutions concentrées d'hydroxyde de sodium ou de potassium. Le **tableau 31-2** présente des séparations courantes qui peuvent être effectuées en contrôlant l'acidité.

TABLEAU 31-2

Séparations basées sur le contrôle de l'acidité

Réactif	Espèces formant des précipités	Espèces non précipitées
HNO_3 chaud et concentré	Oxydes de W(VI), Ta(V), Nb(V), Si(IV), Sn(IV), Sb(V)	La plupart des autres ions métalliques
Tampon NH_3/NH_4Cl	Fe(III), Cr(III), Al(III)	Les alcalins et les alcalino-terreux, Mn(II), Cu(II), Zn(II), Ni(II), Co(II)
Tampon HOAc/NH_4OAc	Fe(III), Cr(III), Al(III)	Cd(II), Co(II), Cu(II), Fe(II), Mg(II), Sn(II), Zn(II)
$NaOH/Na_2O_2$	Fe(III), la plupart des ions divalents, les terres rares	Zn(II), Al(III), Cr(VI), V(V), U(VI)

31A-2 Séparations par précipitation des sulfures

À l'exception des métaux alcalins et alcalino-terreux, la plupart des cations forment des sulfures très peu solubles dont les solubilités diffèrent considérablement. Comme il est relativement aisé de contrôler la concentration en ions sulfure d'une solution aqueuse de H_2S en ajustant le pH (voir paragraphe 11C-2), les séparations basées sur la précipitation des sulfures sont largement utilisées. On peut facilement précipiter les sulfures d'une solution homogène, en formant l'anion S^{2-} par hydrolyse de la thioacétamide (voir tableau 12-1).

Pour mémoire (équation 11-42)

$$[S^{2-}] = \frac{1{,}2 \cdot 10^{-22}}{[H_3O^+]^2}$$

On a vu les équilibres ioniques qui déterminent la solubilité des sulfures dans le paragraphe 11C-2. Cependant, en raison de la coprécipitation et de la faible vitesse de formation de certains sulfures, ce traitement peut ne pas toujours conduire à des conclusions correctes concernant la faisabilité des séparations. Par conséquent, on se base souvent sur des résultats antérieurs ou des observations empiriques pour prévoir si une séparation donnée a des chances de réussir.

Le **tableau 31-3** présente quelques séparations courantes qui peuvent être effectuées à l'aide de sulfure d'hydrogène à pH contrôlé.

31A-3 Séparations par d'autres précipitants inorganiques

Aucun autre ion inorganique n'est utilisé aussi largement que les ions hydroxyde et sulfure. On emploie souvent des ions phosphate, carbonate et oxalate pour précipiter des cations, mais leur comportement n'est pas sélectif. À cause de cet inconvénient, on effectue habituellement les séparations avant la précipitation.

On utilise le chlorure et le sulfate à cause de leur comportement extrêmement sélectif. Le chlorure permet de séparer l'argent de la plupart des autres métaux, et le sulfate permet d'isoler un groupe de métaux qui comprend le plomb, le baryum et le strontium.

31A-4 Séparations par des précipitants organiques

Dans le paragraphe 12C-3, on a présenté quelques réactifs organiques utilisés pour isoler divers ions inorganiques. On utilise certains de ces précipitants organiques, comme la diméthylglyoxime, pour leur sélectivité remarquable à ne former des précipités qu'avec peu d'ions. D'autres, comme l'hydroxy-8-quinoléine, forment des composés faiblement solubles avec beaucoup de cations. La sélectivité de ce type de réactif est due à la vaste étendue des valeurs des produits de solubilité ainsi qu'au fait que le réactif précipitant est habituellement un anion qui est la base conjuguée d'un acide faible. Dès lors, on peut effectuer des séparations par simple contrôle du pH comme c'est le cas avec le sulfure d'hydrogène.

TABLEAU 31-3

Précipitation des sulfures

Éléments	Conditions de précipitation*	Conditions de non précipitation*
Hg(II), Cu(II), Ag(I)	1, 2, 3, 4	
As(V), As(III), Sb(V), Sb(III)	1, 2, 3	4
Bi(III), Cd(II), Pb(II), Sn(II)	2, 3, 4	1
Sn(IV)	2, 3	1, 4
Zn(II), Ni(II), Co(II)	3, 4	1, 2
Fe(II), Mn(II)	4	1, 2, 3

* 1 = HCl 3 M ; 2 = HCl 0,3 M ; 3 = tamponné à pH 6 avec de l'acétate ; 4 = tamponné à pH 9 avec $NH_3/(NH_4)_2S$.

31A-5 Séparation par précipitation d'espèces présentes à l'état de traces

Lors de l'analyse de traces, il est souvent difficile d'isoler l'espèce étudiée, parfois présente à l'échelle du microgramme, des constituants majoritaires de l'échantillon. Bien qu'on puisse parfois effectuer cette séparation par précipitation, les techniques requises diffèrent de celles qu'on utilise lorsque l'analyte est présent en grande quantité.

Plusieurs problèmes sont liés à la séparation quantitative par précipitation d'un élément présent à l'état de traces, même lorsque les pertes dues à la solubilité ne sont pas importantes. La sursaturation retarde souvent la formation du précipité et la coagulation de petites quantités d'une substance dispersée à l'état colloïdal est souvent difficile. En outre, il est possible qu'une fraction appréciable du solide se perde pendant le transfert et la filtration. Pour minimiser ces difficultés, on ajoute à la solution une certaine quantité d'un autre ion qui forme lui aussi un précipité avec le réactif. On appelle **collecteur** le précipité de l'ion ajouté qui entraîne l'espèce minoritaire hors de la solution. Ainsi, pour isoler le manganèse sous forme de dioxyde de manganèse très peu soluble, on ajoute une petite quantité de fer(III) à la solution d'analyte avant d'introduire l'ammoniaque comme agent précipitant. L'oxyde basique de fer(III) entraîne les plus petites traces de dioxyde de manganèse. On peut aussi utiliser l'oxyde basique d'aluminium comme collecteur des traces de titane, et le sulfure de cuivre comme collecteur des traces de zinc et de plomb. De nombreux autres collecteurs sont décrits par Sandell et Onishi.[2]

Un **collecteur** est utilisé pour enlever de la solution les constituants à l'état de traces.

Un collecteur peut entraîner un constituant à l'état de trace en raison de la similitude de leurs solubilités. D'autres collecteurs agissent par coprécipitation, le composé minoritaire étant adsorbé sur ou incorporé dans le précipité de collecteur par suite de la formation de cristaux mixtes. Il faut être sûr que le collecteur n'interfère pas avec la méthode choisie pour doser le composé à l'état de trace.

31A-6 Séparation par précipitation électrolytique

La précipitation électrolytique est une méthode de séparation très utilisée dans laquelle l'espèce la plus réductible, qu'elle soit ou non le constituant recherché, est isolée sous forme d'une phase séparée. Cette méthode est particulièrement efficace lorsque le potentiel de l'électrode de travail est maintenu à une valeur prédéterminée (voir paragraphe 22B).

La cathode de mercure (page 593) est largement utilisée pour éliminer de nombreux ions métalliques avant l'analyse de la solution résiduelle. En général, les métaux plus réductibles que le zinc se déposent facilement sur le mercure, laissant en solution des ions tels que l'aluminium, le béryllium, les alcalino-terreux et les alcalins. Le potentiel requis pour réduire la concentration d'un ion métallique à la valeur souhaitée se détermine aisément à partir des données voltampérométriques. Les méthodes par redissolution (voir paragraphe 23H) utilisent une étape d'électrodéposition pour la séparation suivie de voltampérométrie pour achever l'analyse.

31A-7 Précipitation des protéines induite par les sels

Une manière courante d'isoler les protéines consiste à leur ajouter une grande quantité de sel. On appelle cette méthode le **relargage*** des protéines. La solubilité des molécules de protéine montre une dépendance complexe du pH, de la température, de la force ionique, de la nature des protéines et de la concentration du sel utilisé. À faible concentration en sel, la solubilité augmente avec la concentration en sel. Cette **augmentation**

---

[2] E. B. Sandell et H. Onishi, *Colorimetric Determination of Traces of Metals*, 4e éd., New York : Interscience, 1978, p. 709–721.

*N.d.tr. : en anglais : *salting out*.

de la solubilité* s'explique par la théorie de Debye-Hückel. Les contre-ions du sel entourent la protéine, ce qui se traduit par une diminution de l'attraction électrostatique réciproque des molécules de protéine qui, à son tour, conduit à une augmentation de la solubilité avec la force ionique.

Toutefois, à concentration élevée en sel, l'effet répulsif des charges identiques diminue, de même que les forces conduisant à la solvatation de la protéine. Lorsque ces forces sont suffisamment réduites, la protéine précipite et on observe son relargage. Le sulfate d'ammonium est un sel peu onéreux qui est largement utilisé à cause de son efficacité et de sa grande solubilité intrinsèque.

À forte concentration, la solubilité de la protéine, S, est donnée par l'équation empirique suivante :

$$\log S = C - K I \qquad (31\text{-}1)$$

où C est une constante qui dépend du pH, de la température et de la protéine, K est la constante de relargage qui dépend de la protéine et du sel utilisé, et I est la force ionique. En général, les protéines sont le moins solubles à leur pH isoélectrique. C'est pourquoi on utilise une combinaison de concentration élevée en sel et de contrôle du pH pour réaliser le relargage. On peut séparer des mélanges de protéines en augmentant progressivement la force ionique. Il faut faire attention à certaines protéines qui peuvent être dénaturées par le sulfate d'ammonium. On utilise parfois des solvants alcooliques au lieu de sels, car ils abaissent la constante diélectrique et donc diminuent la solubilité en réduisant les interactions protéine-solvant.

31B SÉPARATION PAR DISTILLATION

La distillation s'utilise largement pour séparer des analytes volatils d'interférents non volatils. La distillation se base sur la différence entre les points d'ébullition des composants d'un mélange. Ainsi, on sépare les analytes azotés de beaucoup d'autres espèces en convertissant l'azote en ammoniac que l'on distille à partir d'une solution basique. On peut aussi séparer le carbone sous forme de dioxyde de carbone et le soufre sous forme de dioxyde de soufre. La distillation est largement utilisée en chimie organique pour séparer les composants des mélanges à des fins de purification.

Il y a plusieurs types de distillations. La **distillation sous vide** s'utilise pour des composés qui ont des points d'ébullition très élevés. Si on abaisse la pression jusqu'à la tension de vapeur du composé, on l'amène à l'ébullition souvent de manière plus efficace qu'en augmentant la température des substances à haut point d'ébullition. La **distillation moléculaire** s'effectue à très faible pression (<0,01 torr) pour utiliser la température la plus basse possible avec le moins de dégât au distillat. La **pervaporation** est une méthode de fractionnement de mélanges par évaporation sélective à travers une membrane non poreuse, sous l'effet d'un vide très poussé. L'**évaporation flash** est un procédé au cours duquel un liquide est chauffé et ensuite envoyé dans une enceinte à pression réduite. La diminution de pression entraîne la vaporisation partielle du liquide.

31C SÉPARATION PAR EXTRACTION

La distribution des solutés organiques et inorganiques entre deux solvants non miscibles diffère considérablement d'une espèce à l'autre, et ces différences ont été exploitées depuis des décennies pour effectuer des séparations d'espèces chimiques. Ce paragraphe considère les applications des phénomènes de distribution aux séparations analytiques.

*N.d.tr. : en anglais : *salting in*.

31C-1 Principes

La distribution d'un soluté entre deux phases non miscibles est un processus d'équilibre qui est régi par la **loi de distribution**. Lorsqu'un soluté A se distribue entre une solution aqueuse et une phase organique, l'équilibre résultant peut s'écrire

$$\mathrm{A(aq)} \rightleftharpoons \mathrm{A(org)}$$

où (aq) et (org) se réfèrent respectivement aux phases aqueuse et organique. Idéalement, le rapport des activités de A dans les deux phases est constant et indépendant de la quantité totale de A. Dès lors, à toute température,

$$K = \frac{(a_{\mathrm{A}})_{\mathrm{org}}}{(a_{\mathrm{A}})_{\mathrm{aq}}} \approx \frac{[\mathrm{A}]_{\mathrm{org}}}{[\mathrm{A}]_{\mathrm{aq}}} \tag{31-2}$$

où $(a_{\mathrm{A}})_{\mathrm{org}}$ et $(a_{\mathrm{A}})_{\mathrm{aq}}$ sont les activités de A dans chacune des phases et les termes entre crochets sont les concentrations molaires de A. Comme avec beaucoup d'autres équilibres, dans beaucoup de cas, on peut remplacer les activités par les concentrations molaires sans erreur importante. La constante d'équilibre K est appelée la **constante de distribution**.* En général, la valeur numérique de K est approximativement égale au rapport des solubilités de A dans les deux solvants.

Les constantes de distribution permettent de calculer la concentration d'un analyte qui reste dans une solution après un certain nombre d'extractions. Elles indiquent aussi la manière la plus efficace d'effectuer une séparation par extraction. Ainsi, on peut montrer (voir encadré 31-1) que pour le système simple décrit par l'équation 31-2, la concentration de A restant dans une solution aqueuse après i extractions par un solvant organique ($[\mathrm{A}]_i$) est donnée par l'équation

$$[\mathrm{A}]_i = \left(\frac{V_{\mathrm{aq}}}{V_{\mathrm{org}} K + V_{\mathrm{aq}}} \right)^i [\mathrm{A}]_0 \tag{31-3}$$

où $[\mathrm{A}]_i$ est la concentration de A qui reste dans la solution aqueuse après extraction de V_{aq} mL de solution de concentration initiale $[\mathrm{A}]_0$ par i portions de V_{org} mL de solvant organique. L'exemple 31-1 illustre comment utiliser cette équation pour déterminer la manière la plus efficace d'effectuer une extraction.

EXEMPLE 31-1

La constante de distribution de l'iode entre un solvant organique et H_2O vaut 85. Calculez la concentration en I_2 restant dans la couche aqueuse après extraction de 50,0 mL de I_2 $1{,}00 \cdot 10^{-3}$ M par les quantités suivantes de solvant organique : (a) 50,0 mL, (b) deux portions de 25,0 mL et (c) cinq portions de 10,0 mL.

Solution

En remplaçant dans l'équation 31-3, on a

$$\text{(a) } [\mathrm{I_2}]_1 = \left(\frac{50{,}0}{50{,}0 \times 85 + 50{,}0} \right)^1 \times 1{,}00 \cdot 10^{-3} = 1{,}16 \cdot 10^{-5}\ \mathrm{M}$$

$$\text{(b) } [\mathrm{I_2}]_2 = \left(\frac{50{,}0}{25{,}0 \times 85 + 50{,}0} \right)^2 \times 1{,}00 \cdot 10^{-3} = 5{,}28 \cdot 10^{-7}\ \mathrm{M}$$

$$\text{(c) } [\mathrm{I_2}]_5 = \left(\frac{50{,}0}{10{,}0 \times 85 + 50{,}0} \right)^5 \times 1{,}00 \cdot 10^{-3} = 5{,}29 \cdot 10^{-10}\ \mathrm{M}$$

Notez l'amélioration de l'efficacité résultant de la division des 50 mL initiaux de solvant en portions de plus en plus petites.

Pour effectuer une extraction, il est toujours préférable d'utiliser plusieurs petites portions de solvant plutôt qu'une seule grande portion.

*N.d.tr. : on l'appelle également *coefficient de partage*.

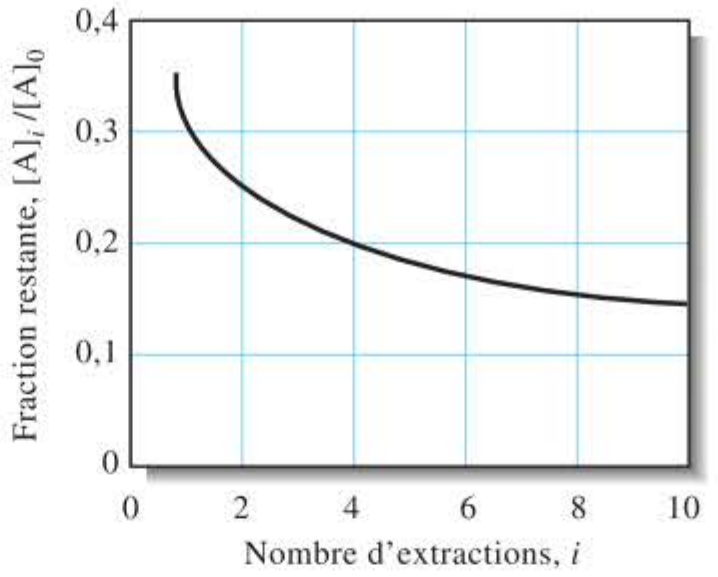


Figure 31-2 Graphique de l'équation 31-3 pour $K = 2$ et $V_{aq} = 100$ mL. On admet que le volume total de solvant organique vaut 100 mL, de sorte que $V_{org} = 100/i$.

La **figure 31-2** montre que l'amélioration de l'efficacité résultant d'extractions multiples chute rapidement lorsque le volume initialement donné est subdivisé en portions de plus en plus petites. On voit qu'on ne gagne que peu en divisant le volume du solvant utilisé pour l'extraction en plus de cinq ou six portions.

ENCADRÉ 31-1

Dérivation de l'équation 31-3

Considérez le système simple qui est décrit par l'équation 31-2. Supposez que l'on extraie n_0 mmol de soluté A dans V_{aq} mL de solution aqueuse par V_{org} mL d'un solvant organique non miscible. À l'équilibre, n_1 mmol de A restent dans la couche aqueuse et $(n_0 - n_1)$ mmol sont passées dans la couche organique. Les concentrations de A dans les deux couches valent

$$[A]_1 = \frac{n_1}{V_{aq}}$$

et

$$[A]_{org} = \frac{(n_0 - n_1)}{V_{org}}$$

En combinant ces valeurs avec l'équation 31-2, on obtient

$$n_1 = \left(\frac{V_{aq}}{V_{org}K + V_{aq}} \right) n_0$$

De même, la quantité n_2 restant dans la couche aqueuse après une deuxième extraction par un volume identique de solvant vaut

$$n_2 = \left(\frac{V_{aq}}{V_{org}K + V_{aq}} \right) n_1$$

En combinant ces deux expressions, on obtient

$$n_2 = \left(\frac{V_{aq}}{V_{org}K + V_{aq}} \right)^2 n_0$$

Par le même raisonnement, la quantité n_i qui reste dans la couche aqueuse après i extractions est donnée par l'expression

$$n_i = \left(\frac{V_{aq}}{V_{org}K + V_{aq}} \right)^i n_0$$

Enfin, cette équation peut être reformulée en fonction des concentrations analytiques initiale et finale de A dans la couche aqueuse en utilisant les relations

$$n_i = [A]_i V_{aq} \qquad \text{et} \qquad n_0 = [A]_0 V_{aq}$$

Donc,

$$[A]_i = \left(\frac{V_{aq}}{V_{org}K + V_{aq}} \right)^i [A]_0$$

qui est l'équation 31-3.

31C-2 Extraction d'espèces inorganiques

Pour séparer des espèces inorganiques, l'extraction est souvent préférable à une méthode de précipitation classique parce que l'équilibration et la séparation des phases dans une ampoule à décanter sont moins longues et laborieuses que la précipitation, la filtration et le lavage.

Séparation d'ions métalliques sous forme de chélates

De nombreux agents chélatants organiques sont des acides faibles qui réagissent avec des ions métalliques pour former des complexes non chargés qui sont très solubles dans les solvants organiques tels que des éthers, des hydrocarbures, des cétones et des espèces chlorées (comme le chloroforme et le tétrachlorure de carbone).[3] Par contre, la plupart des chélates métalliques non chargés sont pratiquement insolubles dans l'eau. De même, les agents chélatants sont eux-mêmes souvent très solubles dans les solvants organiques mais ont une solubilité limitée dans l'eau.

La **figure 31-3** montre les équilibres qui se développent quand on extrait une solution aqueuse d'un cation divalent, comme le zinc(II), par une solution organique contenant un grand excès d'hydroxy-8-quinoléine (voir paragraphe 12C-3 pour la structure et les réactions de cet agent chélatant). On montre quatre équilibres. Dans le premier, l'hydroxy-8-quinoléine HQ se distribue entre les couches aqueuse et organique. Le deuxième est la dissociation de HQ en ions H^+ et Q^- dans la couche aqueuse. Le troisième équilibre est la réaction de formation du complexe MQ_2. Le quatrième est la

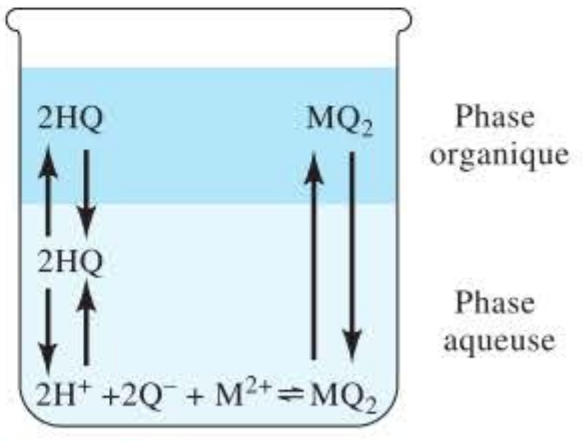


Figure 31-3 Équilibres lors de l'extraction d'un cation aqueux M^{2+} par un solvant organique non miscible contenant de l'hydroxy-8-quinoléine.

[3] On utilise de moins en moins les solvants chlorés à cause de leur impact sur la santé et de leur rôle possible dans le trou de la couche d'ozone.

distribution du chélate entre les deux solvants. S'il n'y avait pas ces quatre équilibres, MQ_2 précipiterait dans la solution aqueuse. L'équilibre global est la somme de ces quatre réaction, soit

$$2HQ(org) + M^{2+}(aq) \rightleftharpoons MQ_2(org) + 2H^+(aq)$$

La constante d'équilibre de cette réaction vaut

$$K' = \frac{[MQ_2]_{org}[H^+]^2_{aq}}{[HQ]^2_{org}[M^{2+}]_{aq}}$$

Habituellement, HQ dans la couche organique est en large excès par rapport à M^{2+} dans la phase aqueuse de sorte que $[HQ]_{org}$ reste pratiquement constant au cours de l'extraction. L'expression de la constante d'équilibre peut donc se simplifier en

$$K'[HQ]^2_{org} = K = \frac{[MQ_2]_{org}[H^+]^2_{aq}}{[M^{2+}]_{aq}}$$

ou

$$\frac{[MQ_2]_{org}}{[M^{2+}]_{aq}} = \frac{K}{[H^+]^2_{aq}}$$

On voit donc que le rapport des concentrations des espèces métalliques dans les deux couches est inversement proportionnel au carré de la concentration en ion H^+ de la couche aqueuse. Les constantes d'équilibre K varient tellement d'un métal à l'autre que ces différences permettent parfois d'extraire sélectivement un cation d'un autre en tamponnant la solution aqueuse à un niveau où l'un est extrait quasi complètement, alors que l'autre reste essentiellement dans la phase aqueuse.

On a développé plusieurs séparations extractives basées sur l'hydroxy-8-quinoléine. De plus, de nombreux agents chélatants qui se comportent de la même manière sont décrits dans la littérature.[4] Par conséquent, les extractions à pH contrôlé constituent une méthode puissante pour séparer les ions métalliques.

Extraction des chlorures et des nitrates métalliques

Beaucoup d'espèces inorganiques peuvent être séparées par extraction par des solvants adéquats. Par exemple, une seule extraction par l'éther d'une solution d'acide chlorhydrique 6 M permet de transférer plus de 50% de plusieurs ions dans la phase organique, comme le fer(III), l'antimoine(V), le titane(III), l'or(III), le molybdène(VI) et l'étain(IV). D'autres ions, comme l'aluminium(III) et les cations divalents du cobalt, du plomb, du manganèse et du nickel ne sont pas extraits.

L'uranium(VI) peut être séparé d'éléments tels que le plomb et le thorium par extraction à l'éther d'une solution aqueuse saturée en nitrate d'ammonium et environ 1,5 M en acide nitrique. Le bismuth et le fer(III) sont aussi partiellement extraits dans ce milieu.

31C-3 Extraction sur phase solide

Les extractions liquide-liquide ont plusieurs limitations. Avec les extractions de solutions aqueuses, les solvants qu'on peut utiliser doivent être non miscibles à l'eau et ne pas former d'émulsion. Une autre difficulté est que l'extraction liquide-liquide utilise

[4] Voir, par exemple, J. A. Dean, *Analytical Chemistry Handbook*, New York : McGraw-Hill, 1995 p. 2.24.

des volumes de solvant relativement grands, ce qui cause des problèmes de traitement des déchets. De plus, la plupart des extractions se font manuellement, ce qui les rend longues et fastidieuses.

L'**extraction sur phase solide**, ou extraction liquide-solide, peut remédier à beaucoup de ces problèmes.[5] Les techniques d'extraction sur phase solide utilisent des membranes ou de petites colonnes ou cartouches à corps de seringue amovible. Un composé organique hydrophobe recouvre ou est lié chimiquement à de la silice en poudre pour former la phase extractrice solide. Les composés peuvent être non polaires, peu polaires ou polaires. Ainsi, on utilise couramment un support en silice greffée octadécylsilane (C_{18} ou ODS). Les groupements fonctionnels liés au support attirent les composés hydrophobes de l'échantillon par interaction de Van der Waals et les extraient de la solution aqueuse.

La **figure 31-4** montre un système de cartouche pour extraction sur phase solide. On place l'échantillon dans la cartouche et on applique la pression à l'aide de la seringue ou d'une ligne d'air ou d'azote. On peut aussi utiliser le vide pour aspirer l'échantillon à travers l'extracteur. Les molécules organiques sont ensuite extraites de l'échantillon et concentrées dans la phase solide. On peut ensuite les extraire de la phase solide à l'aide d'un solvant tel que le méthanol. En extrayant le composé souhaité d'un grand volume d'eau et en le chassant avec un petit volume de solvant, on augmente sa concentration. Les méthodes de préconcentration sont souvent nécessaires pour les analyses de traces. Ainsi, on utilise les extractions sur phase solide pour doser les constituants organiques dans l'eau potable par des méthodes approuvées par la *Environmental Protection Agency*. Dans quelques procédures d'extraction sur phase solide, on fixe des impuretés dans la phase solide, alors que les composés étudiés passent sans être retenus.

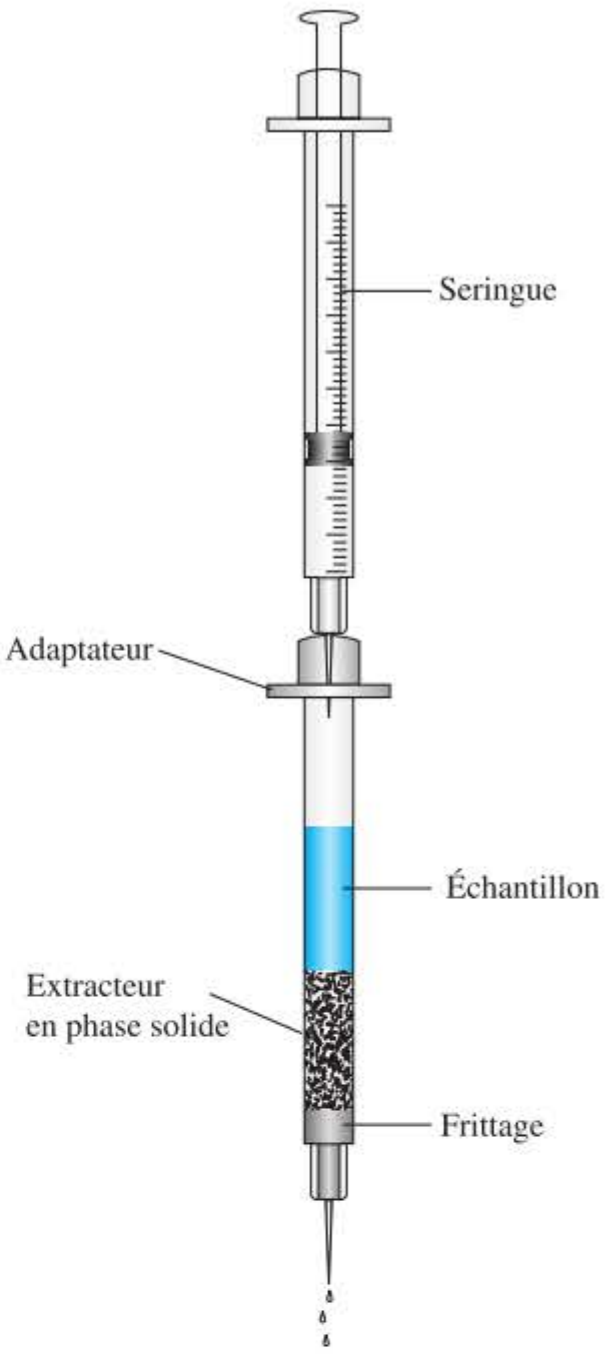


Figure 31-4 Extraction sur phase solide effectuée dans une petite cartouche. On place l'échantillon dans la cartouche et on applique la pression via le piston de la seringue. On peut aussi utiliser le vide pour aspirer l'échantillon à travers l'agent extracteur.

En plus des cartouches remplies, on peut effectuer l'extraction sur phase solide en utilisant de petites membranes ou des disques d'extraction qui ont l'avantage de réduire le temps d'extraction et de réduire l'utilisation de solvant. On peut effectuer l'extraction sur phase solide en système à flux continu, ce qui permet d'automatiser le processus de préconcentration.

Une technique dérivée, appelée la **microextraction sur phase solide**, utilise une fibre en silice fondue enrobée d'un polymère non volatil pour extraire les analytes organiques directement des échantillons aqueux ou de l'espace au-dessus des échantillons.[6] L'analyte se répartit entre la fibre et la phase liquide. Les analytes sont ensuite désorbés thermiquement dans l'injecteur chauffé d'un chromatographe à gaz (voir chapitre 32). La fibre extractrice est montée sur un support qui ressemble à une seringue ordinaire. Cette technique combine l'échantillonnage et la préconcentration de l'échantillon en une seule étape.

31D SÉPARATION PAR ÉCHANGE D'IONS

L'échange d'ions est un processus par lequel des ions fixés sur un solide poreux, essentiellement insoluble, sont échangés avec des ions présents dans une solution mise en contact avec le solide. Les propriétés d'échange d'ions des argiles et des zéolites ont été identifiées et étudiées depuis plus d'un siècle. Dès le milieu des années 1930, on a

‹ Dans les échangeurs d'ions, les ions fixés sur la résine sont échangés avec les ions présents dans la solution mise en contact avec la résine.

[5] Pour plus d'informations, voir N. J. K. Simpson, éd., *Solid-Phase Extraction : Principles, Techniques and Applications*, New York : Dekker, 2000 ; M. J. Telepchak, T. F. August et G. Chaney, *Forensic and Clinical Applications of Solid Phase Extraction*, Totowa, NJ : Human Press, 2004 ; J. S. Fritz, *Analytical Solid-Phase Extraction*. New York : Wiley, 1999 ; E. M. Thurman et M. S. Mills, *Solid-Phase Extraction : Principles and Practice*. New York : Wiley, 1998.

[6] Pour plus d'informations, voir S. A. S. Wercinski, éd., *Solid-Phase Microextraction : A Practical Guide*, New York : Dekker, 1999 ; J. Pawliszyn, éd., *Applications of Solid Phase Microextraction*, London : Royal Society of Chemistry, 1999.

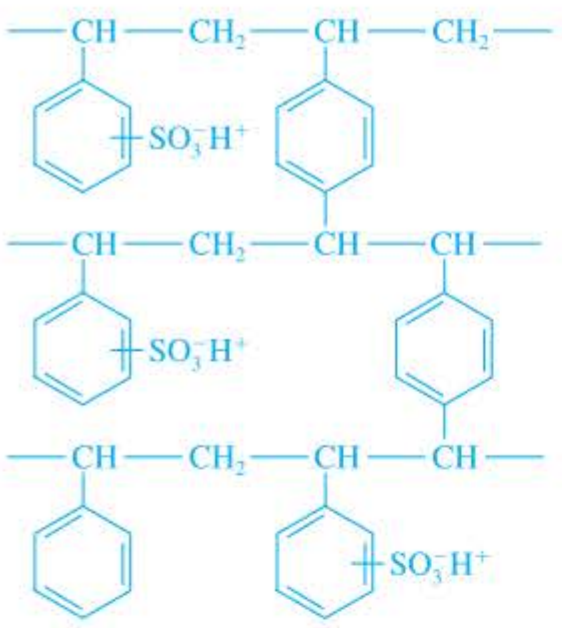


Figure 31-5 Structure d'une résine échangeuse d'ions en polystyrène réticulé. On utilise des résines semblables où le groupement $—SO_3H^+$ est remplacé par des groupements $—COO^-H^+$, $—NH_3^+OH^-$ et $—N(CH_3)_3^+OH^-$.

produit des résines échangeuses d'ions synthétiques qui ont de nombreuses applications dans les adoucisseurs d'eau, la désionisaton de l'eau, la purification des solutions et la séparation des ions.

31D-1 Les résines échangeuses d'ions

Les résines échangeuses d'ions synthétiques sont des polymères de masse molaire élevée qui contiennent de nombreux groupements fonctionnels ioniques par molécule. Les résines échangeuses de cations contiennent des groupements acides, alors que les résines échangeuses d'anions contiennent des groupements basiques. Les échangeurs de type acide fort ont des groupements acide sulfonique ($—SO_3^-H^+$) attachés à la matrice polymérique (voir **figure 31-5**) et ont plus d'applications que les échangeurs de type acide faible, qui doivent leur action à des groupements acide carboxylique (—COOH). Les échangeurs de type base forte contiennent des amines quaternaires [$—N(CH_3)_3^+OH^-$], alors que ceux de type base faible contiennent des amines secondaires ou tertiaires.

L'échange de cations est illustré par l'équilibre

$$\underset{\text{solide}}{x\text{RSO}_3^-\text{H}^+} + \underset{\text{solution}}{\text{M}^{x+}} \rightleftharpoons \underset{\text{solide}}{(\text{RSO}_3^-)_x\text{M}^{x+}} + \underset{\text{solution}}{x\text{H}^+}$$

où M^{x+} représente un cation et R représente *la partie d'une molécule de résine sur laquelle est fixé un groupement acide sulfonique*. L'équilibre analogue pour une résine échangeuse d'anions de type base forte et un anion A^{x-} s'écrit

$$\underset{\text{solide}}{x\text{RN(CH}_3)_3^+\text{OH}^-} + \underset{\text{solution}}{\text{A}^{x-}} \rightleftharpoons \underset{\text{solide}}{[\text{RN(CH}_3)_3^+]_x\text{A}^{x-}} + \underset{\text{solution}}{x\text{OH}^-}$$

31D-2 Les équilibres d'échange d'ions

On peut traiter les équilibres d'échange d'ions par la loi d'action de masse. Ainsi, lorsqu'une solution diluée contenant des ions calcium passe sur une colonne remplie de résine acide sulfonique, on observe l'équilibre suivant :

$$\text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{H}^+(\text{rés}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}(\text{rés}) + 2\text{H}^+(\text{aq})$$

pour lequel la constante d'équilibre K' est donnée par

$$K' = \frac{[\text{Ca}^{2+}]_{\text{rés}}[\text{H}^+]_{\text{aq}}^2}{[\text{Ca}^{2+}]_{\text{aq}}[\text{H}^+]_{\text{rés}}^2} \qquad (31\text{-}4)$$

Comme d'habitude, les termes entre crochets sont les concentrations molaires (plus exactement, les activités) des espèces dans les deux phases. Notez que $[Ca^{2+}]_{rés}$ et $[H^+]_{rés}$ sont les concentrations molaires des deux ions *dans la phase solide*. Toutefois, contrairement à la plupart des solides, ces concentrations peuvent varier de zéro à une valeur maximale pour laquelle tous les sites négatifs de la résine ne sont plus occupés que par une seule espèce.

Les séparations par échange d'ions s'effectuent habituellement dans des conditions telles que l'un des ions est prédominant dans *les deux* phases. Ainsi, si l'on enlève des ions calcium d'une solution diluée relativement acide, la concentration des ions calcium reste beaucoup plus faible que celle des ions H^+ tant dans la phase aqueuse que dans la résine, soit

$$[\text{Ca}^{2+}]_{\text{rés}} \ll [\text{H}^+]_{\text{rés}}$$

et

$$[Ca^{2+}]_{aq} << [H^+]_{aq}$$

Par conséquent, la concentration des ions H^+ est pratiquement constante dans les deux phases et l'équation 31-4 peut être reformulée en

$$\frac{[Ca^{2+}]_{rés}}{[Ca^{2+}]_{aq}} = K' \frac{[H^+]^2_{rés}}{[H^+]^2_{aq}} = K \qquad (31\text{-}5)$$

où K est une constante de distribution analogue à la constante qui régit l'équilibre d'extraction (équation 31-2). Notez que dans l'équation 31-5, K représente l'affinité de la résine pour l'ion calcium par rapport à celle d'un autre ion (ici, H^+). En général, lorsque la valeur de K pour un ion est élevée, la phase stationnaire a une forte tendance à le retenir. C'est l'inverse lorsque K est petit. Le choix d'un ion de référence commun (tel que H^+) permet de comparer les constantes de distribution de divers ions pour un type de résine donné. Ces expériences montrent que les ions polyvalents sont retenus beaucoup plus énergiquement que les ions monovalents. Au sein d'un groupe d'ions de même charge, les différences de valeurs de K semblent liées à la taille de l'ion hydraté ainsi qu'à d'autres propriétés. Ainsi, pour une résine sulfonée échangeuse de cations, les valeurs de K des ions monovalents décroissent dans l'ordre $Ag^+ > Cs^+ > Rb^+ > K^+ > NH_4^+ > Na^+ > H^+ > Li^+$. Pour les cations divalents, l'ordre est $Ba^{2+} > Pb^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+} > Ni^{2+} > Cd^{2+} > Cu^{2+} > Co^{2+} > Zn^{2+} > Mg^{2+} > UO_2^{2+}$.

31D-3 Applications des méthodes d'échange d'ions

Les résines échangeuses d'ions ont de nombreuses applications. On les emploie souvent pour éliminer des ions qui pourraient interférer dans une analyse. Ainsi, le fer(II), l'aluminium(III) et beaucoup d'autres cations ont tendance à coprécipiter avec le sulfate de baryum lors du dosage de l'ion sulfate. Le passage d'une solution contenant du sulfate sur une résine échangeuse de cations entraîne la rétention de ces cations interférents et la libération d'un nombre équivalent de protons. Les ions sulfate passent librement à travers la colonne et peuvent être précipités sous forme de sulfate de baryum.

Une autre utilisation intéressante des résines échangeuses d'ions consiste à concentrer des ions d'une solution très diluée. Ainsi, on peut récolter des traces d'éléments métalliques présents dans de grands volumes d'eaux de source sur une colonne échangeuse de cations et ensuite libérer les ions en traitant la résine par un petit volume de solution acide. Il en résulte une solution beaucoup plus concentrée pour l'analyse par absorption atomique ou par spectrométrie d'émission ICP (voir chapitre 28).

La teneur totale en sel d'un échantillon peut être déterminée en titrant les ions H^+ libérés par le passage d'une prise d'échantillon sur une résine échangeuse de cations conditionnée sous forme acide. On peut également préparer une solution étalon d'acide chlorhydrique en portant à un volume connu l'effluent résultant du passage d'une solution contenant une masse connue de chlorure de sodium sur une résine échangeuse de cations conditionnée sous forme acide. En faisant passer du chlorure de sodium sur une résine échangeuse d'anions conditionnée sous forme basique, on peut préparer des solutions étalons d'hydroxyde de sodium. Les résines échangeuses d'ions s'utilisent aussi dans les adoucisseurs d'eau, comme on le voit dans l'encadré 31-2. Comme on le montre dans le paragraphe 33D, les résines échangeuses d'ions s'utilisent particulièrement pour la séparation chromatographique des espèces ioniques inorganiques et organiques.

ENCADRÉ 31-2

Les adoucisseurs d'eau ménagers

L'eau dure est une eau riche en sels de calcium, de magnésium et de fer. Les cations de l'eau dure se combinent avec les anions d'acides gras du savon pour former des sels insolubles se présentant sous forme d'une écume grasse. Dans les régions où l'eau est particulièrement dure, ces précipités forment des dépôts grisâtres au bord des baignoires et des éviers.

Une façon de résoudre la problème de l'eau dure dans les maisons consiste à remplacer les cations calcium, magnésium et fer par des ions sodium qui forment des sels d'acides gras solubles. Un adoucisseur d'eau commercial est constitué d'une cuve contenant une résine échangeuse d'ions, d'un réservoir de stockage pour le chlorure de sodium et de plusieurs vannes et régulateurs pour contrôler le débit de l'eau, comme le montre la **figure 31E-1**. Pendant le cycle de régénération, de l'eau concentrée en sel provenant du réservoir est dirigée sur la résine échangeuse d'ions pour que des ions Na^+ occupent les sites de la résine.

$$\underset{\text{solide}}{(RSO_3^-)_xM^{x+}} + x\underset{\text{eau}}{Na^+} \rightleftharpoons \underset{\text{solide}}{xRSO_3^-Na^+} + \underset{\text{eau}}{M^{x+}} \text{ (régénération)}$$

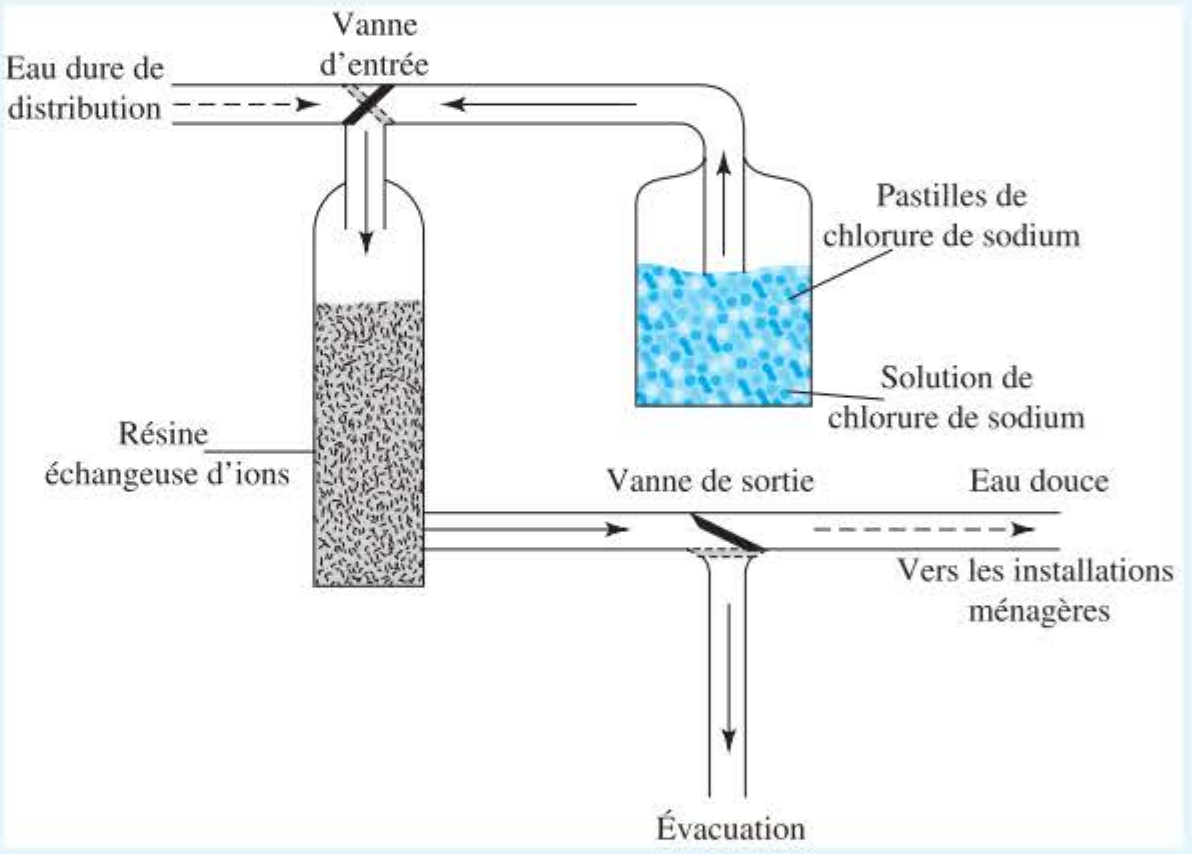


Figure 31E-1 Schéma d'un adoucisseur d'eau ménager. Pendant le cycle de régénération, les vannes sont dans la position indiquée. L'eau salée du réservoir de stockage passe sur la résine échangeuse d'ions et est évacuée. Les ions Na^+ de l'eau salée remplacent les ions de la résine, ce qui conditionne la résine sous forme sodique. Lorsqu'on utilise l'eau de distribution, les vannes sont commutées et l'eau dure passe sur la résine où les cations calcium, magnésium et fer remplacent les ions sodium fixés sur la résine.

Les cations M^{x+} (calcium, magnésium et fer) libérés sont évacués pendant ce cycle.

Après le cycle de régénération, les vannes qui contrôlent l'accès à la résine échangeuse d'ions et la sortie de la résine sont inversées pour que l'eau de distribution passe sur la résine et sorte vers les installations ménagères. Lorsque l'eau dure passe sur la résine, les ions M^{x+} sont échangés avec les ions Na^+, et l'eau est adoucie.

$$\underset{\text{solide}}{xRSO_3^-Na^+} + \underset{\text{eau}}{M^{x+}} \rightleftharpoons \underset{\text{solide}}{(RSO_3^-)_xM^{x+}} + x\underset{\text{eau}}{Na^+} \text{ (utilisation ménagère)}$$

En cours d'utilisation, la résine échangeuse d'ions se charge progressivement des cations provenant de l'eau dure. L'adoucisseur doit donc être régénéré régulièrement en y faisant passer de l'eau salée et en évacuant les ions de l'eau dure. Dans l'eau adoucie, les savons sont beaucoup plus efficaces parce qu'ils restent dispersés dans l'eau et ne forment pas de précipité gras. On peut utiliser du chlorure de potassium au lieu du chlorure de sodium, ce qui convient particulièrement aux personnes qui ont un régime pauvre en sodium. Toutefois, il est plus onéreux d'utiliser du chlorure de potassium que du chlorure de sodium.

31E SÉPARATIONS CHROMATOGRAPHIQUES

La chromatographie est une méthode largement utilisée pour la séparation, l'identification et le dosage des constituants chimiques dans des mélanges complexes. Aucune autre méthode de séparation n'est aussi puissante et d'application aussi générale.[7] Le reste de ce chapitre est consacré aux principes généraux qui s'appliquent à tous les types de chromatographie. Les chapitres 32 à 34 traitent de certaines applications de chromatographie et de méthodes proches pour des séparations analytiques.

La **chromatographie** est une technique dans laquelle les constituants d'un mélange se séparent en fonction des vitesses auxquelles ils sont entraînés à travers une **phase stationnaire** par une **phase mobile** gazeuse ou liquide.

31E-1 Description générale de la chromatographie

Il est difficile de définir rigoureusement le terme **chromatographie** parce qu'il s'applique à une grande diversité de systèmes et de techniques. Cependant, toutes ces méthodes ont en commun l'utilisation simultanée d'une **phase stationnaire** et d'une **phase mobile**. Les constituants d'un mélange sont entraînés à travers la phase stationnaire par le flux d'une phase mobile et les séparations résultent de la différence entre les vitesses de progression* des constituants de la phase mobile.

En chromatographie, la **phase stationnaire** reste en place soit dans une colonne, soit sur une surface plane.

En chromatographie, la **phase mobile** se déplace sur ou à travers la phase stationnaire, en entraînant avec elle le mélange d'analytes. La phase mobile peut être un gaz, un liquide ou un fluide supercritique.

31E-2 Classification des méthodes chromatographiques

Les méthodes chromatographiques sont de deux types. En **chromatographie sur colonne**, la phase stationnaire est maintenue dans un tube étroit et la phase mobile y progresse par gravité ou sous pression. En **chromatographie planaire**, la phase stationnaire est supportée par une plaque ou dans les pores d'une feuille de papier, et la phase mobile se déplace à travers la phase stationnaire par capillarité ou sous l'effet de la gravité. On ne traite ici que de la chromatographie sur colonne. La chromatographie planaire est présentée dans le paragraphe 34B.

Comme le montre la première colonne du **tableau 31-4**, les méthodes chromatographiques se classent en trois catégories selon la nature de la phase mobile : liquide, gaz ou fluide supercritique. La deuxième colonne du tableau répertorie cinq types de chromatographie en phase liquide et deux types de chromatographie en phase gazeuse qui diffèrent par la nature de la phase stationnaire et le type d'équilibre entre les phases.

La **chromatographie planaire** et la **chromatographie sur colonne** sont basées sur les mêmes types d'équilibres.

La chromatographie gazeuse et la chromatographie en fluide supercritique nécessitent l'utilisation d'une colonne. Sur les surfaces planes, on ne peut utiliser que des phases mobiles liquides.

[7] Des références générales sur la chromatographie comprennent J. M. Miller, *Chromatography : Concepts and Contrasts*, 2e éd., New York : Wiley, 2005 ; R. L. Wilson et C. W. Gehrke, éds., *Chromatography : A Science of Discovery*. Hoboken, NJ : Wiley, 2010 ; E. F. Heftman, éd., *Chromatography : Fundamentals of Chromatography and Related Differential Migration Methods,* Amsterdam : Elsevier, 2004 ; C. F. Poole, *The Essence of Chromotography*, Amsterdam : Elsevier, 2003 ; J. Cazes et R. P. W. Scott, *Chromatography Theory,* New York : Dekker, 2002 ; A. Braithwaite et F. J. Smith, *Chromatographic Methods*, 5e éd., London : Blackie, 1996 ; R. P. W. Scott, *Techniques and Practice of Chromatography,* New York : Dekker, 1995 ; J. C. Giddings, *Unified Separation Science*, New York : Wiley, 1991.

* N.d.tr. : nous n'utilisons pas le terme « migration » employé dans de nombreux ouvrages de chromatographie puisqu'il qualifie un processus par lequel des ions se déplacent sous l'action d'un champ électrique (voir p. 584).

TABLEAU 31-4

Classification des méthodes chromatographiques sur colonne

Classification générale	Méthode spécifique	Phase stationnaire	Type d'équilibre
1. Chromatographie en phase gazeuse (CPG)	a. Gaz-liquide (CGL)	Liquide adsorbé sur ou lié à une surface solide	Partage entre gaz et liquide
	b. Gaz-solide (CGS)	Solide	Adsorption
2. Chromatographie en phase liquide (CPL)	a. Liquide-liquide (CLL) ou partage	Liquide adsorbé sur ou lié à une surface solide	Partage entre liquides non miscibles
	b. Liquide-solide (CLS) ou adsorption	Solide	Adsorption
	c. Échange d'ions	Résine échangeuse d'ions	Échange d'ions
	d. Liquide-gel (CLG) ou perméation	Liquide dans les interstices d'un solide polymérique	Partage/tamisage
	e. Affinité	Liquide spécifique à un groupe lié chimiquement à une surface solide	Partage entre liquide et surface greffée
3. Chromatographie en fluide supercritique (CFS) (phase mobile : fluide supercritique)		Espèce organique liée à une surface solide	Partage entre fluide supercritique et surface greffée

31E-3 Élution en chromatographie sur colonne

L'**élution** est un processus au cours duquel des solutés sont entraînés à travers une phase stationnaire par le mouvement d'une phase mobile. La phase mobile qui sort de la colonne est appelée l'**éluat**.

Un **éluant** est un solvant utilisé pour entraîner les constituants d'un mélange à travers une phase stationnaire.

La figure 31-6a montre comment deux constituants A et B d'un échantillon se séparent dans une colonne par **élution**. La colonne est constituée d'un tube de faible diamètre rempli d'un solide inerte finement divisé dont la surface est recouverte de la phase stationnaire. La phase mobile occupe les espaces libres entre les particules de remplissage. Au début, on introduit au sommet de la colonne une bande étroite de solution d'échantillon contenant un mélange de A et B dans la phase mobile, comme le montre la figure 31-6a au temps t_0. Les deux constituants se distribuent entre la phase mobile et la phase stationnaire. L'élution par addition continue de solvant pur, ou **éluant**, entraîne les composants de l'échantillon le long de la colonne.

Lors de l'addition de phase mobile supplémentaire, la partie de l'échantillon dissoute dans la phase mobile descend dans la colonne où de nouveaux équilibres s'instaurent entre la phase mobile et la phase stationnaire (temps t_1). L'équilibre entre le solvant frais et la phase stationnaire s'établit simultanément à l'endroit où a été introduit l'échantillon original.

L'ajout supplémentaire de solvant entraîne les molécules de soluté vers le bas de la colonne en une série continue de transferts entre les deux phases. Puisque le soluté ne peut se déplacer que dans la phase mobile, la **vitesse** moyenne de progression d'un soluté **dépend du temps qu'il passe dans cette phase**. Ce temps est court pour les solutés qui sont fortement retenus par la phase stationnaire (constituant B de la **figure 31-6**, par exemple) et long quand la rétention dans la phase mobile est plus importante (constituant A). Idéalement, les différences de vitesse résultantes amènent la séparation des constituants d'un mélange sous forme de **bandes**, ou **zones**, le long de la colonne (voir **figure 31-7**). On réalise donc la séparation des diverses espèces lorsqu'on a fait passer dans la colonne une quantité suffisante d'éluant pour que toutes les bandes individuelles en sortent (qu'elles soient **éluées**) et puissent être recueillies (temps t_3 et t_4 de la figure 31-6a).

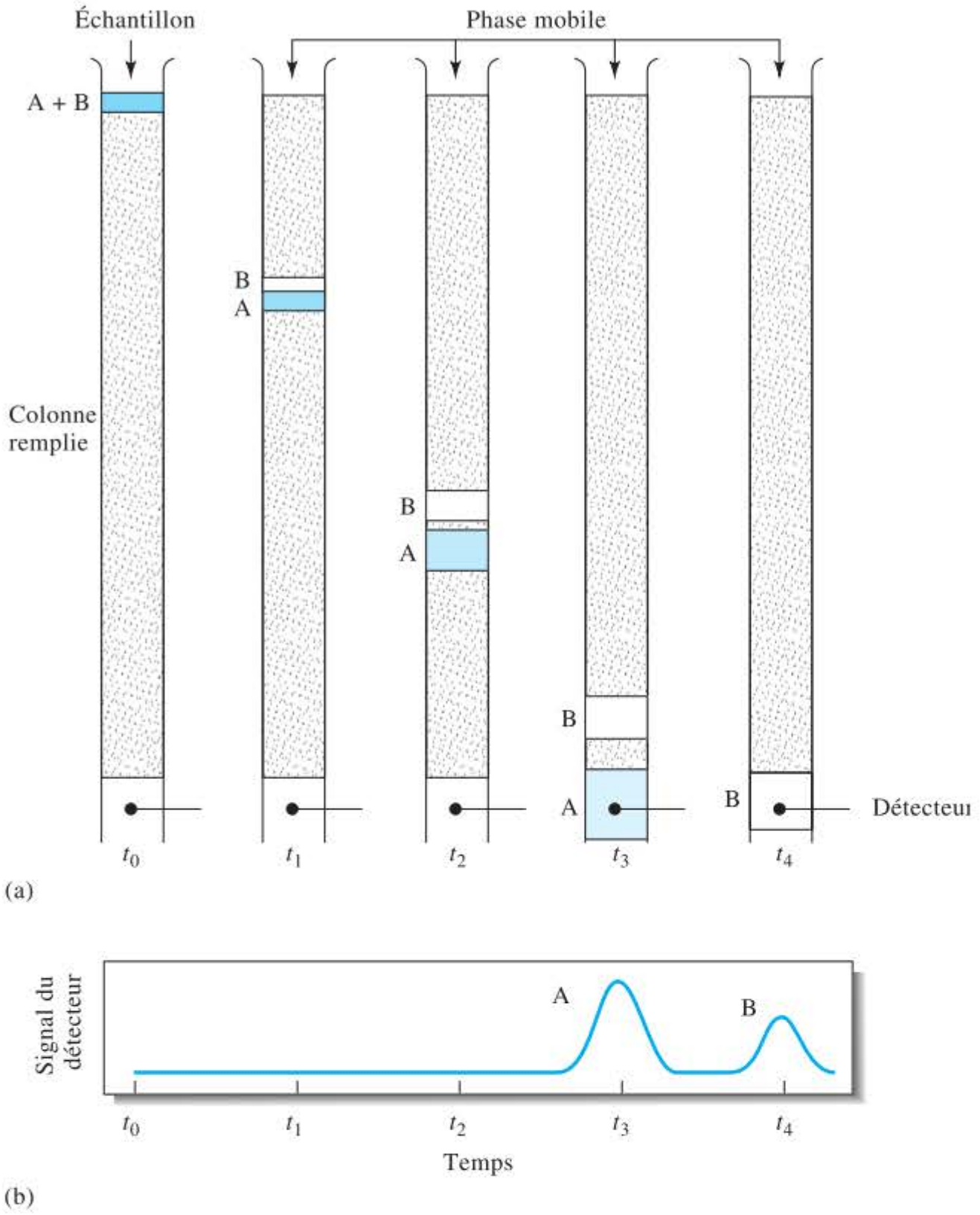


Figure 31-6 (a) Schéma montrant la séparation d'un mélange des constituants A et B par chromatographie d'élution sur colonne. (b) Le signal de sortie du détecteur en fonction du temps d'élution de l'expérience (a).

Les chromatogrammes

Si un détecteur qui répond à la concentration en soluté est placé à la sortie de la colonne pendant l'élution et si son signal est enregistré en fonction du temps (ou du volume de phase mobile ajoutée), on obtient une série de pics, comme le montre la figure 31-6b. Ce graphique, qu'on appelle un **chromatogramme**, est utilisé à la fois en analyse qualitative et quantitative. Les positions des pics sur l'axe du temps permettent d'identifier les constituants de l'échantillon alors que les aires sous les pics donnent une mesure quantitative de la quantité de chaque espèce.

Un **chromatogramme** est un graphique d'une fonction de la concentration en soluté en fonction du temps d'élution ou du volume d'élution.

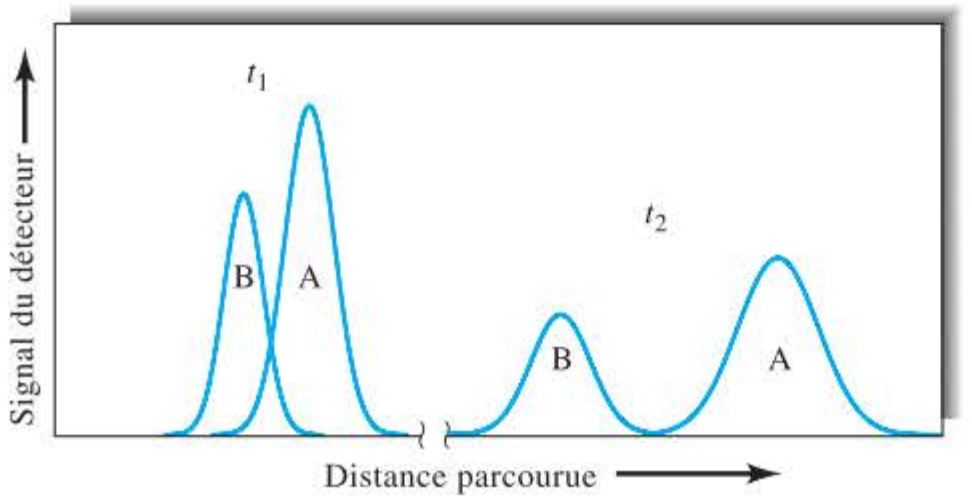


Figure 31-7 Profils de concentration des pics des solutés A et B à deux moments t_1 et t_2 au cours de leur migration dans la colonne de la figure 31-6.

La chromatographie a été inventée par le botaniste russe Mikhail Tswett (1872-1919) peu après le début du 20e siècle. Il utilisa cette technique pour séparer des pigments végétaux, comme des chlorophylles et des xanthophylles, en faisant passer des solutions de ces espèces sur des colonnes en verre remplies de carbonate de calcium finement divisé. L'adjonction de solvant pur au sommet des colonnes provoquait le déplacement de chaque pigment à sa vitesse propre, ce qui menait à une séparation. Les espèces séparées se manifestant sous forme de bandes colorées le long de la colonne, il donna à la méthode le nom de chromatographie (en grec *chroma* signifie « couleur » et *graphein* signifie « écrire »).

Méthodes permettant d'améliorer les performances des colonnes

La figure 31-7 montre les profils de concentration des bandes contenant les solutés A et B sur la colonne de la figure 31-6a au temps t_1 et à un temps ultérieur t_2.[8] Puisque B est plus fortement retenu que A par la phase stationnaire, B se déplace plus lentement. Il s'ensuit que la distance entre les deux bandes augmente au cours de leur progression dans la colonne. Cependant, il se produit en même temps un élargissement de chacun des deux pics, ce qui diminue l'efficacité de la séparation. Bien que l'élargissement soit inévitable, on peut souvent trouver des conditions telles qu'il se produise plus lentement que la séparation. Dans ce cas, comme le montre la figure 31-7, une bonne séparation est possible à condition que la colonne soit assez longue.

Plusieurs paramètres chimiques et physiques influencent les vitesses de séparation et d'élargissement des pics. C'est ainsi qu'on peut souvent améliorer le pouvoir séparateur en contrôlant les paramètres qui soit augmentent la vitesse de séparation des pics, soit diminuent leur vitesse d'élargissement. Ces alternatives sont illustrées sur la **figure 31-8**.

Les paramètres qui contrôlent les vitesses relatives de déplacement des solutés à travers une phase stationnaire sont décrits dans le paragraphe suivant. On considèrera ensuite les facteurs qui déterminent la largeur des pics.

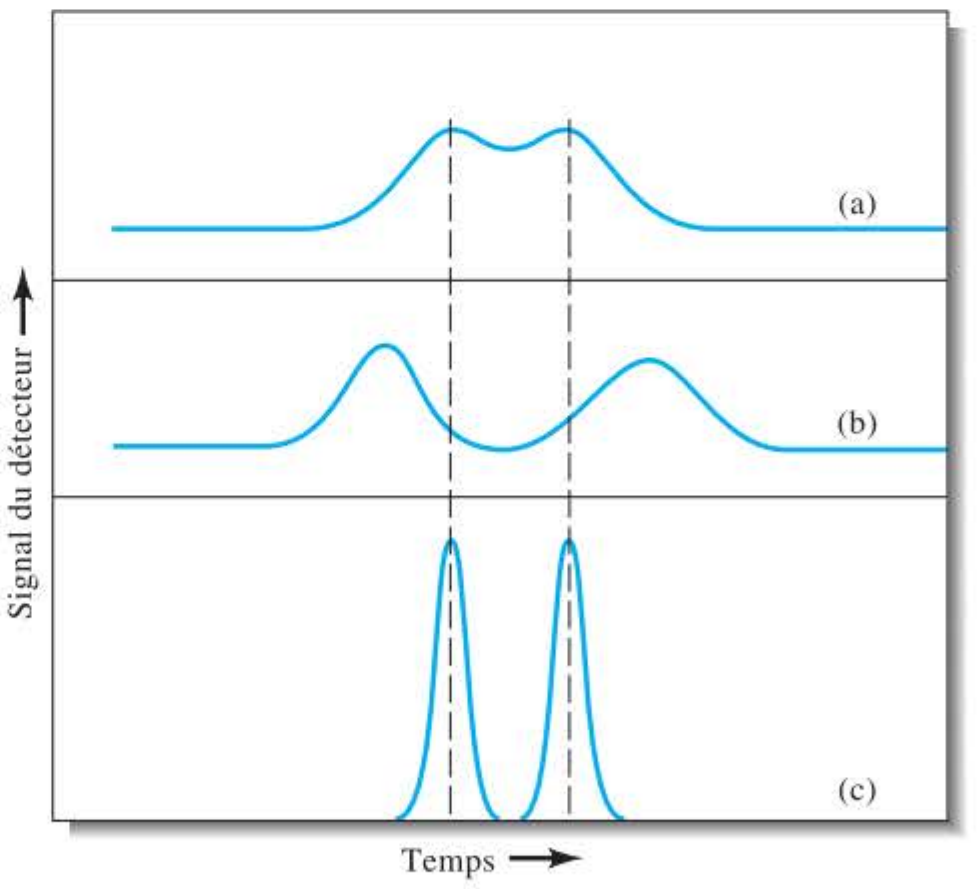


Figure 31-8 Chromatogrammes à deux constituants illustrant deux méthodes pour améliorer la séparation. (a) Chromatogramme initial avec recouvrement des pics. (b) Amélioration apportée par une augmentation de la séparation des pics. (c) Amélioration apportée par une réduction de la largeur des pics.

[8] Notez que les positions relatives des pics de A et B dans le profil de concentration de la figure 31-7 semblent inversées par rapport à leurs positions dans la figure 31-6b. La différence réside dans la nature de l'abscisse qui est le temps sur la figure 31-6b, mais la distance parcourue dans la colonne sur la figure 31-7. Dès lors, sur la figure 31-6b, le *front* du pic est à gauche et sa *traînée* à droite ; c'est l'inverse sur la figure 31-7.

31E-4 Vitesses de déplacement des solutés

Le pouvoir séparateur d'une colonne dépend principalement des vitesses relatives d'élution qui sont elles-mêmes déterminées par les coefficients de distribution des solutés entre les deux phases.

Les coefficients de distribution

Toutes les séparations chromatographiques sont basées sur les différences de répartition des solutés entre la phase mobile et la phase stationnaire. Pour le soluté A, cet équilibre est décrit par l'équation

$$\text{A(mobile)} \rightleftharpoons \text{A(stationnaire)} \tag{31-6}$$

La constante d'équilibre K_c de cette réaction est appelée **coefficient de distribution**, ou **coefficient de partage**, et est définie par la relation

En chromatographie, le **rapport de distribution**, ou **coefficient de distribution**, d'un soluté est égal au rapport de sa concentration molaire dans la phase stationnaire à sa concentration molaire dans la phase mobile.

$$K_c = \frac{(a_A)_S}{(a_A)_M} \tag{31-7}$$

où $(a_A)_S$ est l'activité du soluté A dans la phase stationnaire et $(a_A)_M$ son activité dans la phase mobile. On remplace souvent $(a_A)_S$ par c_S, la concentration analytique molaire dans la phase stationnaire, et $(a_A)_M$ par c_M, la concentration analytique molaire dans la phase mobile. Ainsi, on peut écrire l'équation 31-7 sous la forme

$$K_c = \frac{c_S}{c_M} \tag{31-8}$$

Idéalement, le coefficient de distribution est constant sur un grand domaine de concentrations en soluté ; en d'autres termes, c_S est directement proportionnel à c_M.

Les temps de rétention

La **figure 31-9** est un chromatogramme simplifié qui ne présente que deux pics. Le petit pic de gauche est celui d'une espèce qui *n'est pas* retenue par la phase stationnaire. L'intervalle de temps t_M requis avant que ce pic apparaisse est appelé le **temps mort**. Le temps mort donne une mesure inverse de la vitesse moyenne de déplacement des molécules de la phase mobile. Il constitue un paramètre important d'identification des pics. Tous les constituants passent au moins un temps t_M dans la phase mobile. Si l'échantillon ou la phase mobile ne contiennent pas d'espèce non retenue, on peut en ajouter une qui permettra de mesurer t_M. Le grand pic à droite de la figure 31-9 est celui d'un analyte. Le temps requis pour que ce pic atteigne le détecteur après l'injection de

Le **temps mort** t_M est le temps nécessaire pour qu'une espèce non retenue traverse une colonne chromatographique. Tous les constituants passent au moins ce temps dans la phase mobile. Les séparations sont basées sur les différences de temps t_S que les composants passent dans la phase stationnaire.

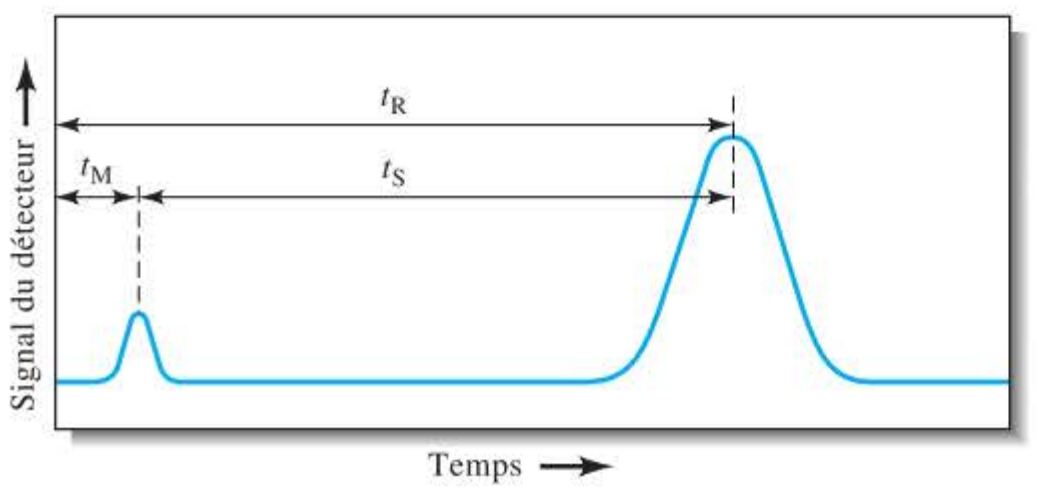


Figure 31-9 Exemple de chromatogramme pour un mélange à deux constituants. Le petit pic à gauche correspond à un soluté qui n'est pas retenu sur la colonne et qui atteint le détecteur pratiquement à la même vitesse que l'éluant. Son temps de rétention t_M est donc approximativement égal au temps nécessaire pour qu'une molécule de la phase mobile parcoure la colonne.

Le **temps de rétention** t_R est le temps qui s'écoule entre l'injection de l'échantillon et l'apparition d'un pic de soluté sur le détecteur d'une colonne chromatographique.

l'échantillon est appelé le **temps de rétention** t_R. L'analyte est ralenti parce qu'il passe un temps t_S sur la phase stationnaire. Le temps de rétention vaut donc

$$t_R = t_S + t_M \tag{31-9}$$

La vitesse linéaire moyenne de déplacement du soluté, $\bar{v}$ (généralement en cm/s), est égale à

$$\bar{v} = \frac{L}{t_R} \tag{31-10}$$

où L est la longueur utile de la colonne.* La vitesse linéaire moyenne u des molécules de la phase mobile est donnée par

$$u = \frac{L}{t_M} \tag{31-11}$$

Relation entre vitesse d'écoulement (ou débit) volumétrique et vitesse d'écoulement linéaire

Expérimentalement, en chromatographie, on caractérise l'écoulement de la phase mobile par une vitesse d'écoulement volumétrique, F (cm^3/min), à la sortie de la colonne. Pour une colonne tubulaire ouverte, F est lié à u_o, la vitesse linéaire à la sortie de la colonne

$$F = u_o A = u_o \pi r^2 \tag{31-12}$$

où A est l'aire de la section de la colonne (πr^2). Dans une colonne remplie, le liquide ne peut pas occuper la totalité du volume de la colonne, aussi doit-on modifier l'équation 31-12 en

$$F = \pi r^2 u_o \varepsilon \tag{31-13}$$

où ε est la fraction du volume total de la colonne disponible pour le liquide (porosité de la colonne).

Relation entre vitesse de déplacement et coefficient de distribution

Pour relier la vitesse de déplacement d'un soluté à son coefficient de distribution, on exprime sa vitesse en terme de la vitesse de la phase mobile :

$$\bar{v} = u \times \text{fraction de temps passé par le soluté dans la phase mobile}$$

Toutefois, cette fraction est égale à la quantité moyenne de soluté présente dans la phase mobile à tout instant, divisée par la quantité totale de soluté dans la colonne :

$$\bar{v} = u \times \frac{\text{quantité de soluté dans la phase mobile}}{\text{quantité totale de soluté}}$$

La quantité totale de soluté dans la phase mobile est égale à sa concentration molaire c_M dans cette phase multipliée par le volume V_M de cette phase. De même, la quantité

*N.d.tr. : il s'agit de la longueur de la phase stationnaire, et non de celle du tube proprement dit.

de soluté dans la phase stationnaire est donnée par le produit de la concentration c_S du soluté dans cette phase par son volume V_S. Dès lors,

$$\bar{v} = u \times \frac{c_M V_M}{c_M V_M + c_S V_S} = u \times \frac{1}{1 + c_S V_S / c_M V_M}$$

En combinant l'équation 31-8 avec cette équation, on obtient une expression de la vitesse de déplacement du soluté en fonction de son coefficient de distribution et des volumes respectifs des phases mobile et stationnaire :

$$\bar{v} = u \times \frac{1}{1 + K_c V_S / V_M} \tag{31-14}$$

On peut estimer ces deux volumes à partir de la structure géométrique interne de la colonne.

Le facteur de rétention

Le facteur de rétention k est un paramètre expérimental important qui permet de comparer les vitesses de progression des solutés dans les colonnes.[9] Pour le soluté A, le facteur de rétention k_A est défini par

$$k_A = \frac{K_A V_S}{V_M} \tag{31-15}$$

où K_A est le coefficient de distribution du soluté A. En combinant les équations 31-14 et 31-15, on obtient

$$\bar{v} = u \times \frac{1}{1 + k_A} \tag{31-16}$$

Pour montrer comment obtenir k_A à partir d'un chromatogramme, on combine les équations 31-10 et 31-11 avec l'équation 31-16 :

$$\frac{L}{t_R} = \frac{L}{t_M} \times \frac{1}{1 + k_A} \tag{31-17}$$

Le **facteur de rétention** k_A d'un soluté A est lié à sa vitesse de progression dans une colonne. C'est le rapport entre le temps que le soluté passe dans la phase stationnaire et le temps qu'il passe dans la phase mobile.

Cette équation peut être reformulée en

$$k_A = \frac{t_R - t_M}{t_M} = \frac{t_S}{t_M} \tag{31-18}$$

Comme le montre la figure 31-9, les temps t_R et t_M sont directement accessibles à partir du chromatogramme. Si un facteur de rétention est beaucoup plus petit que 1, le soluté sort de la colonne après un temps très proche du temps mort. Si le facteur de rétention est supérieur à environ 20 ou 30, les durées d'élution deviennent exagérément longues. Les séparations s'effectuent de manière optimale lorsque les facteurs de rétention des solutés d'un mélange sont de l'ordre de 1 à 5.

Idéalement, le facteur de rétention des analytes dans un échantillon doit être compris entre 1 et 5.

[9] Dans la littérature ancienne, cette constante était appelée *facteur de capacité* et était symbolisée par k'. Cependant, en 1993, le comité de nomenclature analytique de l'UICPA a recommandé que cette constante soit appelée *facteur de rétention* et soit symbolisée par k.

En chromatographie gazeuse, on peut faire varier les facteurs de rétention en modifiant la température et le remplissage de la colonne, comme on en discute dans le chapitre 32. En chromatographie liquide, on peut souvent optimiser les facteurs de rétention en agissant sur la composition de la phase mobile et de la phase stationnaire, comme l'illustre le chapitre 33.

Le facteur de séparation

Le **facteur de séparation** α pour des solutés A et B est défini par le rapport du coefficient de distribution de l'espèce qui est la plus retenue (B) sur le coefficient de distribution de l'espèce qui est la moins retenue (A).

Le **facteur de séparation** α d'une colonne pour les deux solutés A et B est défini par

$$\alpha = \frac{K_B}{K_A} \tag{31-19}$$

où K_B est le coefficient de distribution de l'espèce B qui est la plus retenue, et K_A, le coefficient de distribution de A, l'espèce la plus rapidement éluée. Cette définition implique que α *est toujours supérieur à l'unité.*

Le facteur de séparation relatif à deux analytes sur une colonne permet d'estimer jusqu'à quel point la colonne peut les séparer.

En combinant l'équation 31-15 et son expression analogue pour B avec l'équation 31-19, on obtient une relation entre le facteur de séparation α des deux solutés et leurs facteurs de rétention :

$$\alpha = \frac{k_B}{k_A} \tag{31-20}$$

où k_B et k_A sont respectivement les facteurs de rétention de B et de A. En combinant les équations 31-18 pour les deux solutés avec l'équation 31-20, on obtient une expression qui permet de déterminer α à partir d'un chromatogramme expérimental :

$$\alpha = \frac{(t_R)_B - t_M}{(t_R)_A - t_M} \tag{31-21}$$

Dans le paragraphe 31E-7, on montre comment les facteurs de rétention et de séparation influencent la résolution d'une colonne.

31E-5 Élargissement des bandes et efficacité des colonnes

L'efficacité d'une colonne chromatographique dépend du degré d'élargissement du pic qui se produit à mesure que l'analyte parcourt la colonne. Avant de définir l'efficacité d'une colonne en termes plus quantitatifs, voyons pourquoi les bandes s'élargissent au cours de leur progression dans une colonne.

Théorie cinétique de la chromatographie

La **théorie cinétique de la chromatographie** décrit quantitativement les formes et les largeurs des pics d'élution en se basant sur le mécanisme brownien qui accompagne la progression des molécules dans une colonne. L'exposé détaillé de la théorie cinétique dépasse le cadre de cet ouvrage. Il est toutefois possible d'expliquer qualitativement pourquoi les pics s'élargissent et quels paramètres améliorent l'efficacité d'une colonne.[10]

[10] Pour plus d'informations, voir J. C. Giddings, *Unified Separation Science*, New York : Wiley, 1991 p. 94-96.

L'examen des chromatogrammes présentés dans ce chapitre et le suivant montre que les pics d'élution ressemblent très fort aux courbes d'erreur de Gauss qui ont été présentées dans les chapitres 6 et 7. Comme on le montre dans le paragraphe 6A-2, les équations des courbes normales d'erreur ont été établies en admettant que l'incertitude associée à chaque mesure est la somme d'un très grand nombre de petites incertitudes aléatoires et individuellement indétectables, qui ont toutes une même probabilité d'être positives ou négatives. De même, l'allure gaussienne typique d'un pic chromatographique peut être attribuée à la combinaison linéaire des mouvements aléatoires des très nombreuses molécules qui constituent une bande au cours de leur progression dans la colonne. On supposera dans la discussion suivante qu'on a introduit une zone étroite pour que la largeur de l'injection ne soit pas le facteur limitant qui détermine la largeur globale de la bande qui est éluée. Notez que la largeur de la bande éluée ne peut jamais être *inférieure* à celle de la zone d'injection.

Considérez une seule molécule de soluté qui subit plusieurs milliers de transferts entre la phase mobile et la phase stationnaire au cours de l'élution. La durée de séjour dans chaque phase est extrêmement irrégulière. Le passage d'une phase à l'autre requiert de l'énergie que la molécule doit puiser dans son environnement. Le séjour dans une phase donnée peut donc être éphémère après certains transferts et relativement long après d'autres. Comme la progression dans la colonne ne se produit *que lorsque la molécule est dans la phase mobile*, certaines particules progressent rapidement parce qu'elles passent la plus grande partie du temps dans la phase mobile, alors que d'autres sont retardées parce qu'elles restent incorporées dans la phase stationnaire plus longtemps que la durée moyenne. Ces comportements individuels aléatoires expliquent l'étalement symétrique des vitesses autour d'une valeur moyenne qui représente le comportement de la molécule moyenne d'analyte.

Comme le montre la **figure 31-10**, certains pics chromatographiques non idéaux présentent une **traînée** ou un **front diffus**. Dans le premier cas, la partie descendante du pic qui est à la droite du chromatogramme est étalée alors que le front apparaît plus abrupt. Pour un front diffus, c'est l'inverse. Une cause courante de traînée et de front diffus est un coefficient de distribution qui varie avec la concentration. Un front diffus s'observe également lorsqu'on injecte sur la colonne une quantité trop grande d'échantillon. Des écarts de ce type sont indésirables parce qu'ils conduisent à de moins bonnes séparations et à des temps d'élution moins reproductibles. Dans la discussion suivante, on suppose que traînée et front diffus sont réduits au minimum.

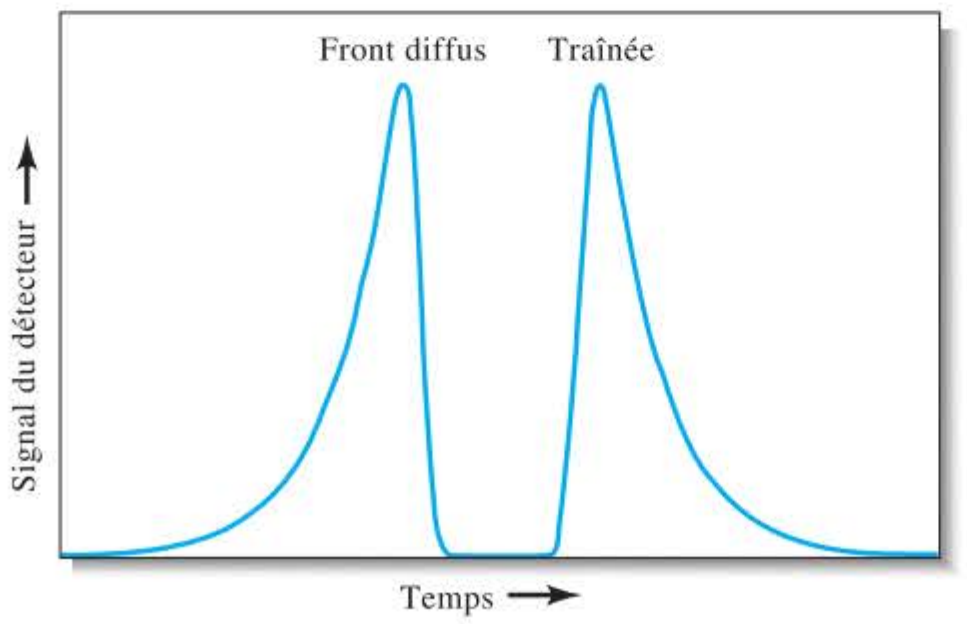


Figure 31-10 Illustration d'un front diffus (*fronting*) et d'une traînée (*tailing*) sur des pics chromatographiques.

Évaluation quantitative de l'efficacité d'une colonne

L'efficacité d'une colonne chromatographique s'évalue généralement à partir de deux termes connexes : (1) la **hauteur équivalente à un plateau théorique** H et (2) le **nombre de plateaux théoriques** N. Ces deux grandeurs sont liées par l'équation

$$N = \frac{L}{H} \tag{31-22}$$

où L est la longueur de la colonne (généralement en cm). L'efficacité des colonnes chromatographiques augmente si le nombre de plateaux théoriques N augmente ou si la hauteur équivalente à un plateau théorique H diminue à longueur L constante. On observe d'énormes différences d'efficacité selon le type de colonne et la nature des deux phases. Le nombre de plateaux théoriques peut varier de quelques centaines à plusieurs centaines de milliers, alors que les valeurs de H sont comprises entre quelques dixièmes de centimètre et moins d'un millième de centimètre.

Dans le paragraphe 6B-2, on a indiqué que la largeur d'une gaussienne se définit par son écart-type σ et sa variance σ^2. Puisque les pics chromatographiques sont d'allure gaussienne et que l'efficacité d'une colonne est liée à la largeur des pics chromatographiques, on utilise la variance par unité de longueur de colonne comme mesure de son efficacité. La hauteur équivalente à un plateau théorique est donc définie par

$$H = \frac{\sigma^2}{L} \tag{31-23}$$

La définition de l'efficacité d'une colonne est illustrée par la **figure 31-11** qui montre une colonne de L cm de long (figure 31-11a) et un schéma (figure 31-11b) montrant la distribution des molécules dans la colonne au moment où le pic de l'analyte atteint la sortie de la colonne (c'est-à-dire à son temps de rétention t_R). La courbe est gaussienne et les positions de $L + 1\sigma$ et $L - 1\sigma$ sont indiquées par des verticales en pointillés. Notez que L est exprimé en centimètres et σ^2 en centimètres carrés. H représente donc une distance en centimètres (équation 31-23). En fait, la hauteur équivalente à un plateau théorique peut être considérée comme la longueur de colonne qui contient la fraction d'analyte comprise entre L et $L - \sigma$. Puisque l'aire sous une courbe normale d'erreur limitée par $\pm\sigma$ est d'environ 68% de l'aire totale (page 101), H, selon sa définition, contient 34% de l'analyte.

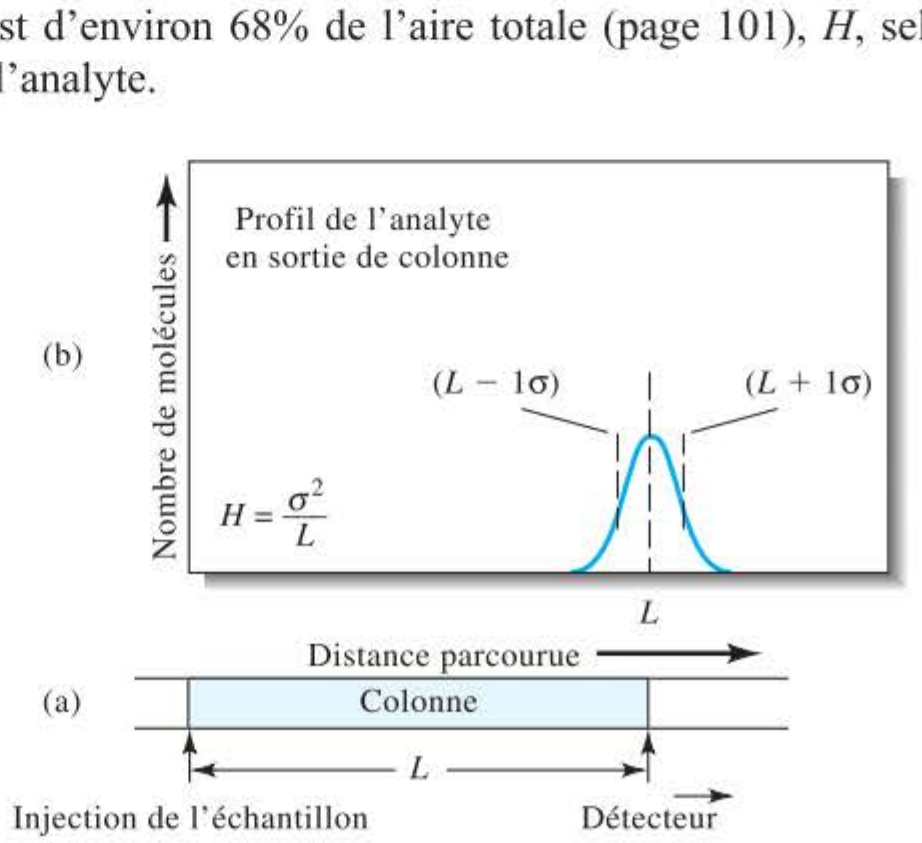


Figure 31-11 Définition de la hauteur équivalente à un plateau théorique $H = \sigma^2/L$. En (a), on montre que la longueur de la colonne est la distance entre le point d'entrée de l'échantillon et le détecteur. En (b), on montre la distribution gaussienne des molécules de l'échantillon.

ENCADRÉ 31-3

Quelle est l'origine des termes *plateau* et hauteur de plateau ?

En 1952, le prix Nobel de Chimie a été décerné à deux Anglais, A. J. P. Martin et R. L. M. Synge, pour leur contribution au développement de la chromatographie moderne. Dans leurs études théoriques, ils ont adapté un modèle développé au début des années 1920 pour décrire les séparations sur colonnes de distillation fractionnée. Les colonnes de fractionnement, qui furent d'abord utilisées dans l'industrie pétrolière pour séparer des hydrocarbures très voisins, étaient constituées de nombreux plateaux à cloches reliés entre eux (voir **figure 31E-2**) où s'établissaient des équilibres liquide-vapeur en cours de fonctionnement dans des conditions de reflux.

Martin et Synge ont traité la colonne chromatographique comme si elle était constituée d'une série de plateaux de ce type, en admettant que l'état d'équilibre y est toujours atteint. Ce modèle à plateaux rend bien compte de la forme gaussienne des pics chromatographiques ainsi que des facteurs qui influencent la vitesse de progression des solutés. Toutefois, il ne peut interpréter l'élargissement des bandes en raison de l'hypothèse de base selon laquelle les conditions d'équilibre sont respectées tout au long de la colonne pendant l'élution. Cette hypothèse ne peut jamais être valable dans l'état dynamique qui prévaut dans une colonne chromatographique où les phases se déplacent l'une par rapport à l'autre à une vitesse telle que l'équilibre n'a pas le temps de s'établir.

Puisque le modèle à plateaux n'est pas une très bonne représentation d'une colonne chromatographique, il est recommandé (1) d'éviter d'accorder une signification particulière aux termes *plateau* et *hauteur de plateau* et (2) de considérer ces termes comme des indicateurs de l'efficacité d'une colonne que l'on conserve pour des raisons historiques, et non parce qu'ils ont un sens physique.*

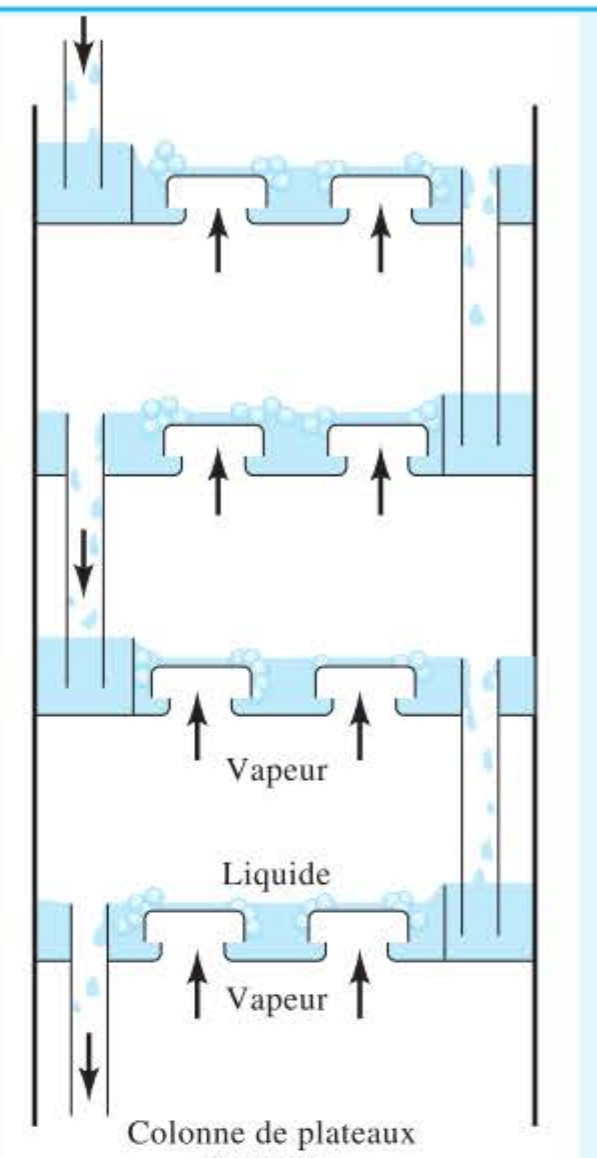


Figure 31E-2 Plateaux d'une colonne de distillation fractionnée.

Détermination du nombre de plateaux théoriques dans une colonne

Le nombre de plateaux théoriques, N, et la hauteur équivalente à un plateau théorique, H, sont largement utilisés dans la littérature et par les fabricants d'appareils pour évaluer les performances d'une colonne. La **figure 31-12** montre comment on peut déterminer N à partir d'un chromatogramme. Sur ce graphique, on mesure t_R, le temps de rétention d'un pic, et W, la largeur du pic à sa base (en unités de temps). On peut montrer (voir encadré 31-4) que le nombre de plateaux théoriques est donné par la relation

$$N = 16\left(\frac{t_R}{W}\right)^2 \qquad (31\text{-}24)^{11}$$

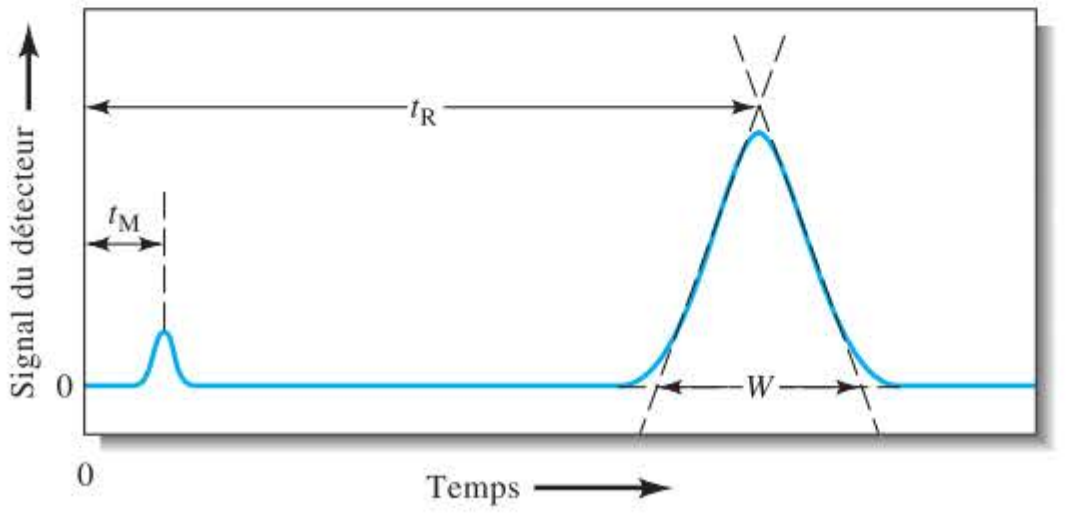


Figure 31-12 Détermination du nombre de plateaux théoriques $N = 16\left(\frac{t_R}{W}\right)^2$.

*N.d.tr. : au lieu des expressions *nombre de plateaux* et *hauteur de plateau*, l'UICPA recommande d'utiliser *nombre de plateaux théoriques* et *hauteur équivalente à un plateau théorique (HEPT)*.

[11] Beaucoup de systèmes de données chromatographiques donnent des valeurs de $W_{1/2}$, la largeur du pic à mi-hauteur, et dans ce cas $N = 5{,}54(t_R/W_{1/2})^2$.

ENCADRÉ 31-4

Établissement de l'équation 31-24

La variance du pic de la figure 31-12 s'exprime en secondes au carré parce que l'abscisse est le temps en secondes (ou parfois en minutes). Cette variance basée sur le temps est habituellement symbolisée par τ^2 afin de la distinguer de σ^2 qui s'exprime en centimètres carrés. Les deux écarts-types τ et σ sont liés par

$$\tau = \frac{\sigma}{L / t_R} \qquad (31\text{-}25)$$

où L/t_R est la vitesse linéaire moyenne du soluté en centimètres par seconde.

La figure 31-12 illustre une manière simple d'estimer τ à partir d'un chromatogramme expérimental. On extrapole les tangentes aux points d'inflexion des deux flancs du pic chromatographique pour former un triangle avec la ligne de base. On peut montrer que l'aire de ce triangle vaut environ 96% de l'aire totale sous le pic. Dans le paragraphe 6B-2, on a montré qu'environ 96% de l'aire sous un pic gaussien sont compris entre plus ou moins deux écarts-types ($\pm 2\sigma$) de son maximum. Dès lors, les intersections représentées sur la figure 31-12 se produisent à environ $\pm 2\tau$ du maximum et W vaut 4τ, où W est la longueur de la base du triangle. La combinaison de cette relation avec l'équation 31-25 donne

$$\sigma = \frac{LW}{4t_R}$$

En combinant avec l'équation 31-23, on obtient

$$H = \frac{LW^2}{16t_R^2} \qquad (31\text{-}26)$$

Pour obtenir N, on porte cette valeur dans l'équation 31-22, ce qui conduit à

$$N = 16\left(\frac{t_R}{W}\right)^2$$

On peut donc calculer N à partir de deux mesures de temps, t_R et W ; pour obtenir H, il faut aussi connaître la longueur de la colonne L.

31E-6 Paramètres qui contrôlent l'efficacité d'une colonne

L'élargissement des pics reflète une perte d'efficacité de la colonne. Plus faible est la vitesse des processus de transfert de masse pendant la progression du soluté dans la colonne, plus la bande s'élargit à la sortie de la colonne. On peut contrôler certains des paramètres qui affectent ces vitesses de transfert de masse et les ajuster pour améliorer les séparations. Le **tableau 31-5** donne les plus importants de ces paramètres.

Effet de la vitesse d'écoulement de la phase mobile

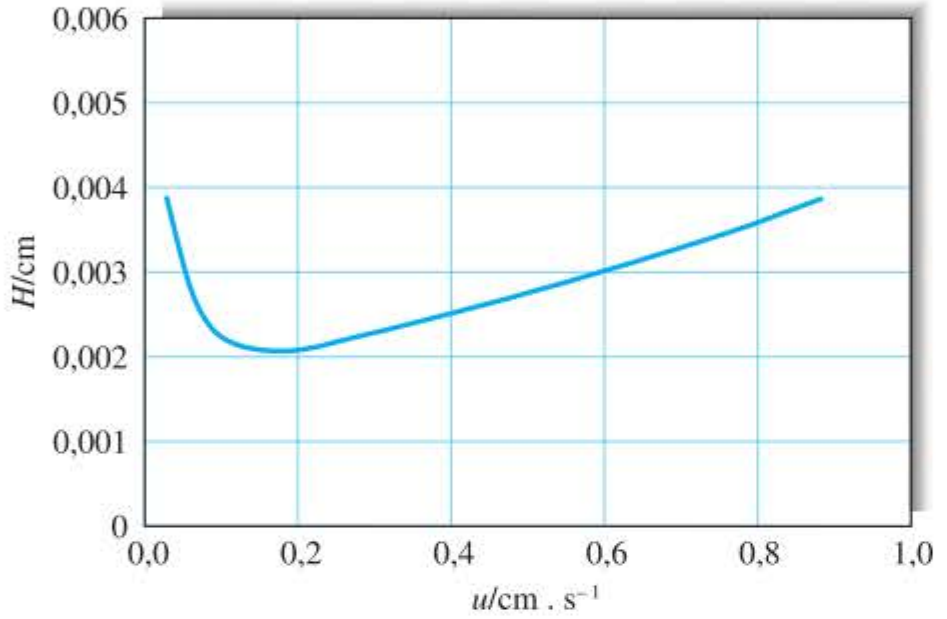
L'importance de l'élargissement des pics dépend de la durée du contact entre la phase mobile et la phase stationnaire, qui dépend elle-même de la vitesse d'écoulement de la phase mobile. C'est pourquoi on a généralement effectué des études de l'efficacité en déterminant H (à l'aide de l'équation 31-26) en fonction de la vitesse de la phase

TABLEAU 31-5

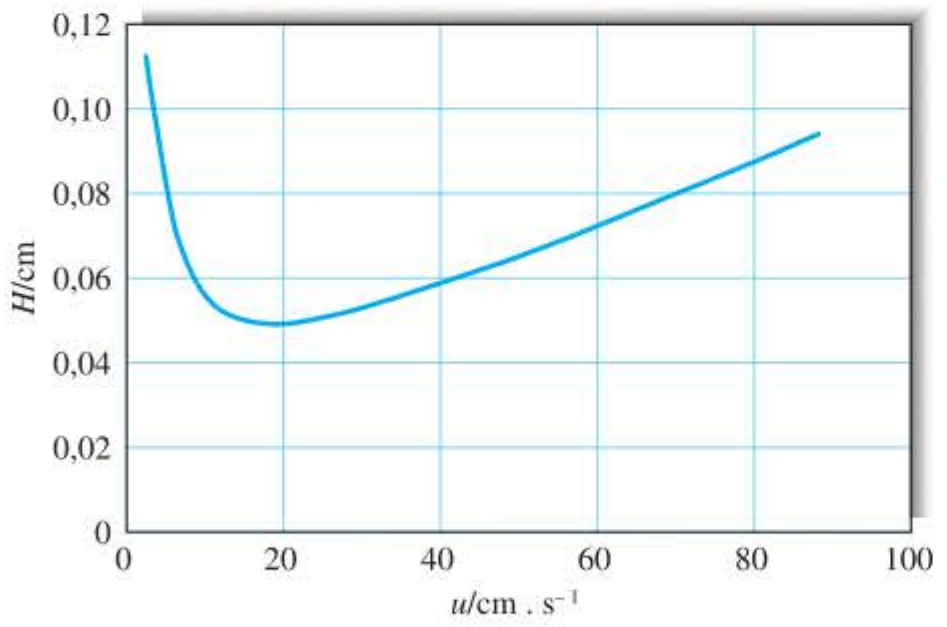
Paramètres qui affectent l'efficacité d'une colonne

Paramètre	Symbole	Unités usuelles
Vitesse linéaire de la phase mobile	u	$cm \cdot s^{-1}$
Coefficient de diffusion dans la phase mobile*	D_M	$cm^2 \cdot s^{-1}$
Coefficient de diffusion dans la phase stationnaire*	D_S	$cm^2 \cdot s^{-1}$
Facteur de rétention (équation 31-18)	k	sans unité
Diamètre des particules du support	d_p	cm
Épaisseur de la couche liquide sur la phase stationnaire	d_f	cm

* Augmente quand la température augmente et quand la viscosité diminue.



(a) Chromatographie en phase liquide



(b) Chromatographie gaz-liquide

Figure 31-13 Effet de la vitesse d'écoulement de la phase mobile sur la hauteur équivalente à un plateau théorique pour (a) la chromatographie en phase liquide et (b) la chromatographie en phase gazeuse.

mobile. Les graphiques pour la chromatographie liquide et la chromatographie gazeuse de la **figure 31-13** sont typiques des valeurs obtenues dans ces études. Bien que tous deux présentent un H minimal (ou une efficacité maximale) aux faibles vitesses d'écoulement, le minimum pour la chromatographie liquide se produit habituellement à des vitesses d'écoulement bien plus faibles que pour la chromatographie gazeuse. Ces vitesses d'écoulement sont souvent si faibles qu'on ne peut observer le H minimum dans les conditions opérationnelles normales.

En général, on obtient les chromatogrammes en phase liquide à des vitesses d'écoulement plus faibles qu'en phase gazeuse. De plus, comme le montre la figure 31-13, les valeurs de H des colonnes de chromatographie en phase liquide sont plus faibles, d'au

La **vitesse d'écoulement linéaire** et la **vitesse d'écoulement volumétrique** sont deux grandeurs différentes qui sont liées par l'aire de la section de la colonne et sa porosité (équations 31-12 et 31-13).

moins un facteur 10, que celles de la chromatographie en phase gazeuse. Cet avantage est compensé par le fait qu'il est pratiquement impossible d'employer des colonnes liquides de plus de 25 à 50 cm en raison des fortes pertes de charge. Par contre, les colonnes de chromatographie gazeuse peuvent mesurer plus de 50 m. Par conséquent, c'est pour les colonnes de chromatographie en phase gazeuse que le nombre total de plateaux théoriques est le plus grand, et donc l'efficacité la meilleure.

Théorie de l'élargissement des pics

De très nombreuses études théoriques et expérimentales ont été consacrées au développement de relations quantitatives qui décrivent les effets des paramètres expérimentaux cités dans le tableau 31-5 sur les valeurs de H de différents types de colonnes. On a proposé et appliqué avec plus ou moins de succès au moins une douzaine d'expressions pour calculer H. Aucun de ces modèles ne permet d'expliquer parfaitement les interactions physiques complexes et leurs effets sur l'élargissement des pics, et donc la diminution d'efficacité des colonnes. Certaines de ces équations, bien qu'imparfaites, sont cependant d'une très grande utilité car elles indiquent comment on peut améliorer les performances des colonnes. L'une d'entre elles est présentée ici.

À faible vitesse d'écoulement, on peut exprimer l'efficacité des colonnes chromatographiques capillaires et des colonnes chromatographiques remplies par l'expression

$$H = \frac{B}{u} + C_S u + C_M u \qquad (31\text{-}27)$$

où H est la hauteur équivalente à un plateau théorique en cm et u la vitesse linéaire de la phase mobile en cm/s.[12] Le paramètre B est le **coefficient de diffusion longitudinal**, alors que C_S et C_M sont les **coefficients de transfert de masse** respectivement pour la phase stationnaire et la phase mobile.

À grande vitesse d'écoulement dans les colonnes remplies où l'effet d'écoulement l'emporte sur la diffusion, on peut exprimer l'efficacité par l'expression

$$H = A + \frac{B}{u} + C_S u \qquad (31\text{-}28)$$

où A est un coefficient qui décrit les effets de parcours multiples (diffusion turbulente), comme on l'expose plus loin. L'équation 31-28 est équivalente à l'**équation de van Deemter** que l'on utilise souvent pour décrire l'efficacité de la chromatographie.

Dans les années 1950, des études théoriques de l'élargissement des pics menées par des ingénieurs chimistes hollandais ont permis d'établir l'**équation de van Deemter** qui peut s'écrire sous la forme

$$H = A + B/u + Cu$$

où les constantes A, B et C sont respectivement des coefficients de diffusion turbulente, de diffusion longitudinale et de résistance au transfert de masse. Actuellement, on considère que l'équation de van Deemter ne s'applique qu'aux colonnes remplies à grande vitesse d'écoulement. Dans les autres cas, l'équation 31-27 constitue généralement une meilleure description.

Le terme de diffusion longitudinale *B/u*. La diffusion est un processus où les espèces se déplacent d'une zone plus concentrée vers une région plus diluée. La vitesse de diffusion est proportionnelle à la différence de concentration entre ces régions et au **coefficient de diffusion** D_M de l'espèce. Ce dernier, qui est une mesure de la mobilité d'une substance dans un milieu donné, est une constante égale à la vitesse de déplacement sous un gradient de concentration unitaire.

En chromatographie, la diffusion longitudinale résulte de la tendance du soluté à se déplacer du centre de sa bande, où sa concentration est élevée, vers les régions plus diluées situées en amont et en aval (dans le sens direct et inverse de l'écoulement). La diffusion longitudinale est la principale cause d'élargissement des pics en chromatographie en phase gazeuse où la vitesse de diffusion des molécules est élevée. Cet effet est beaucoup moins important en chromatographie en phase liquide où la vitesse de diffusion est beaucoup plus faible. La valeur du terme B dans l'équation 31-27 dépend principalement du coefficient de diffusion D_M de l'analyte dans la phase mobile et est proportionnel à cette constante.

[12] S. J. Hawkes, *J. Chem. Educ.*, **1983**, *60*, 393, **DOI** : 10.1021/ed060p393.

Comme le montre l'équation 31-27, la contribution de la diffusion longitudinale à la hauteur équivalente à un plateau théorique est inversement proportionnelle à la vitesse linéaire de l'éluant. Cette relation n'a rien de surprenant, puisque l'analyte séjourne moins longtemps dans la colonne lorsque la vitesse d'écoulement est élevée. La diffusion du centre de la bande vers ses bords se produit donc durant un temps plus court.

La diminution initiale de H que montrent les deux courbes de la figure 31-13 est une conséquence directe de la diffusion longitudinale. Notez que l'effet est beaucoup moins prononcé en chromatographie en phase liquide à cause de la vitesse de diffusion qui y est beaucoup plus faible. La différence frappante entre l'ordre de grandeur des valeurs de H des deux courbes de la figure 31-13 peut également s'expliquer en comparant les vitesses relatives de diffusion longitudinale dans les deux phases mobiles. En effet, les coefficients de diffusion dans les milieux gazeux sont plus élevés que dans les liquides de plusieurs puissances de dix. L'élargissement du pic est donc de loin le plus important en phase gazeuse.

Les coefficients de diffusion dans les gaz sont généralement 1000 plus grands que les coefficients de diffusion dans les liquides.

Le coefficient de transfert de masse dans la phase stationnaire $C_S u$. Lorsque la phase stationnaire est un liquide immobilisé, le coefficient de transfert de masse est directement proportionnel à d_f^2, le carré de l'épaisseur moyenne du film sur les particules du support, et inversement proportionnel à D_S, le coefficient de diffusion du soluté dans le film. Ces effets réduisent la fréquence moyenne à laquelle les molécules d'analyte atteignent l'interface où peut se produire leur transfert vers la phase mobile : plus la couche est épaisse, plus long est le trajet moyen des molécules pour atteindre l'interface, et plus le coefficient de diffusion est petit, plus elles se déplacent lentement. Il en résulte une diminution de la vitesse de transfert de masse et une augmentation de H.

Si la phase stationnaire est une surface solide, le coefficient de transfert de masse C_S est directement proportionnel au temps nécessaire pour qu'une espèce s'adsorbe ou se désorbe, temps qui est lui-même inversement proportionnel à la constante de vitesse de ces processus.

Le terme de transfert de masse dans la phase mobile $C_M u$. Les processus de transfert de masse qui se produisent dans la phase mobile sont trop complexes pour permettre une analyse quantitative complète. Néanmoins, on a une bonne compréhension qualitative des paramètres liés à ces processus qui affectent l'élargissement des pics, ce qui a conduit à d'importantes améliorations dans la conception et l'utilisation des colonnes chromatographiques.

On sait que C_M, le coefficient de transfert de masse dans la phase mobile, est inversement proportionnel à D_M, le coefficient de diffusion de l'analyte dans cette phase. Pour les colonnes remplies, C_M est proportionnel à d_p^2, le carré du diamètre des particules du support solide. Pour les colonnes capillaires, C_M est proportionnel à d_c^2, le carré du diamètre de la colonne, et dépend de la vitesse d'écoulement.

La contribution du transfert de masse dans la phase mobile à la hauteur équivalente à un plateau théorique est le produit du coefficient de transfert de masse C_M (qui dépend de la vitesse du solvant) par la vitesse même du solvant. Dès lors, la contribution globale de $C_M u$ à H n'est pas une fonction linéaire de u (voir la courbe de $C_M u$ de la figure 31-15), mais dépend de manière complexe de la vitesse du solvant.

L'élargissement du pic dans la phase mobile est dû notamment à la multitude de trajets qu'une molécule (ou un ion) peut suivre en cheminant par les interstices d'une colonne remplie. Comme le montre la **figure 31-14**, la longueur de ces trajets peut varier de manière importante. Dès lors, le temps de séjour dans la colonne pour des molécules de même espèce est aussi variable. Les molécules de soluté atteignent la sortie de la colonne durant un certain intervalle de temps, ce qui conduit à un élargissement du pic. Cet effet, appelé **diffusion turbulente,** devrait être indépendant de la

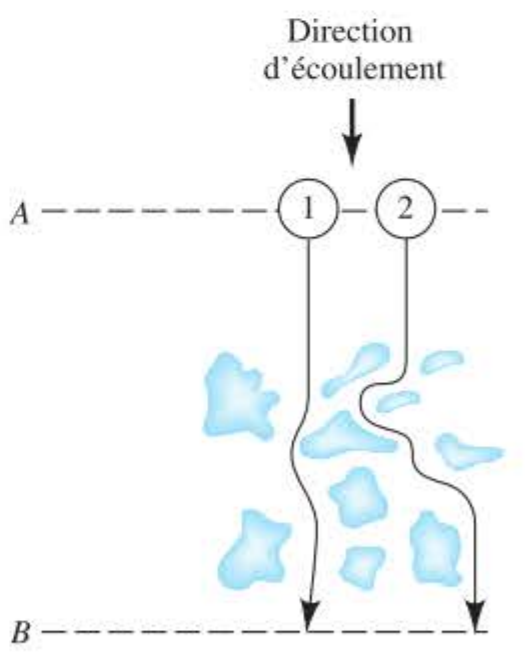


Figure 31-14 Exemple de trajets de deux molécules pendant l'élution. Notez que la distance parcourue par la molécule 2 est supérieure à celle de la molécule 1. Dès lors, la molécule 2 arrivera en B après la molécule 1.

vitesse du solvant s'il n'était partiellement compensé par la diffusion ordinaire qui a pour effet de faire passer les molécules d'un chemin à un autre. Si la vitesse d'écoulement est très faible, un grand nombre de ces transferts se produisent et, au cours de sa progression dans la colonne, chaque molécule suit de nombreuses lignes de flux, en ne passant que peu de temps dans chacune. Par conséquent, la vitesse de progression de chaque molécule dans la colonne est proche d'une valeur moyenne. Dès lors, aux faibles vitesses de la phase mobile, les molécules ne sont pratiquement pas dispersées à cause de la diversité de leurs trajets. Par contre, pour des vitesses moyennes ou élevées, la correction apportée par la diffusion n'a pas le temps de s'effectuer, et on observe un élargissement du pic dû aux différentes longueurs de trajet. Aux vitesses les plus élevées, l'effet de la diffusion turbulente devient indépendant de la vitesse d'écoulement.

Les trajets suivis par la phase mobile à travers la colonne sont nombreux et ont des longueurs différentes.

À la diffusion turbulente s'ajoute un effet qui résulte des zones stagnantes de phase mobile piégées dans la phase stationnaire. Ainsi, si un solide sert de phase stationnaire, ses pores sont remplis de volumes *statiques* de phase mobile. Des molécules de soluté doivent diffuser à travers ces zones stagnantes avant qu'un transfert puisse se produire entre la phase mobile *en mouvement* et la phase stationnaire. On rencontre cette situation dans les phases stationnaires solides, mais aussi dans les phases stationnaires liquides immobilisées sur des solides poreux parce que, en général, le liquide immobilisé ne remplit pas totalement les pores.

Des volumes morts de solvant contribuent à l'augmentation de H.

La présence de zones stagnantes de phase mobile ralentit le processus d'échange et se traduit par une augmentation de H, qui est directement proportionnelle à la vitesse de la phase mobile et inversement proportionnelle au coefficient de diffusion du soluté dans la phase mobile. Une augmentation de volume interne accompagne donc une augmentation de taille particulaire.

Effet de la vitesse de la phase mobile sur les termes de l'équation 31-27. La **figure 31-15** montre la variation des trois termes de l'équation 31-27 en fonction de la vitesse de la phase mobile. La courbe supérieure est la somme de ces différents effets. Notez qu'il existe une vitesse d'écoulement optimale où H est minimal et l'efficacité de séparation est maximale.

Pour les colonnes remplies, l'élargissement du pic est minimisé en réduisant la granulométrie du matériau de remplissage. Pour les colonnes capillaires, la réduction du diamètre de la colonne diminue l'élargissement du pic.

Résumé des méthodes permettant de réduire l'élargissement des pics. Pour les colonnes remplies, le diamètre des particules qui remplissent la colonne est une variable qui affecte l'efficacité de la colonne. Pour les colonnes capillaires, le diamètre de la colonne même est un paramètre important. L'effet de la granulométrie est illustré par les données représentées sur la **figure 31-16** pour la chromatographie en phase gazeuse. La figure 33-1 montre un graphique similaire pour la chromatographie en phase liquide. Pour tirer parti de l'effet du diamètre de la colonne, on tend actuellement à réduire de plus en plus le diamètre des colonnes.

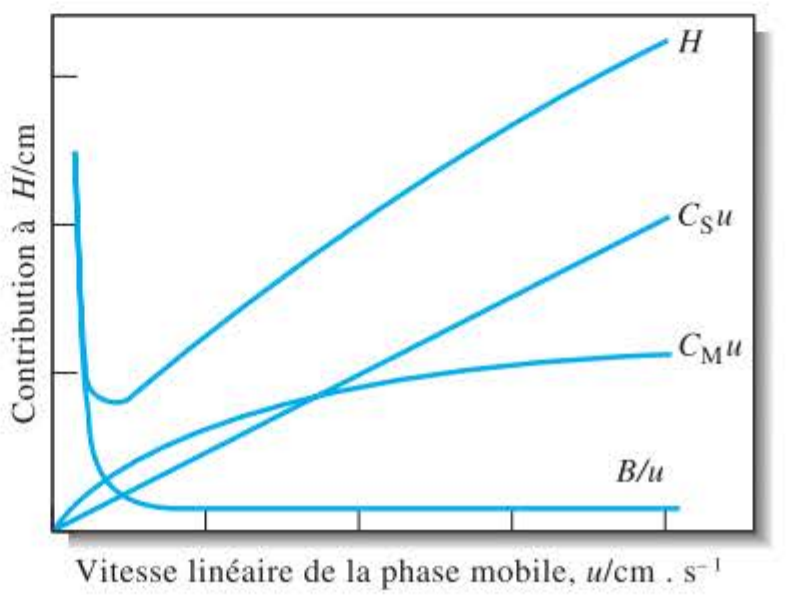


Figure 31-15 Contribution à H des divers coefficients de transfert de masse. $C_S u$ résulte de la vitesse de transfert de masse de et vers la phase stationnaire, $C_M u$ provient d'une limitation de la vitesse de transfert de masse dans la phase mobile et B/u est associé à la diffusion longitudinale.

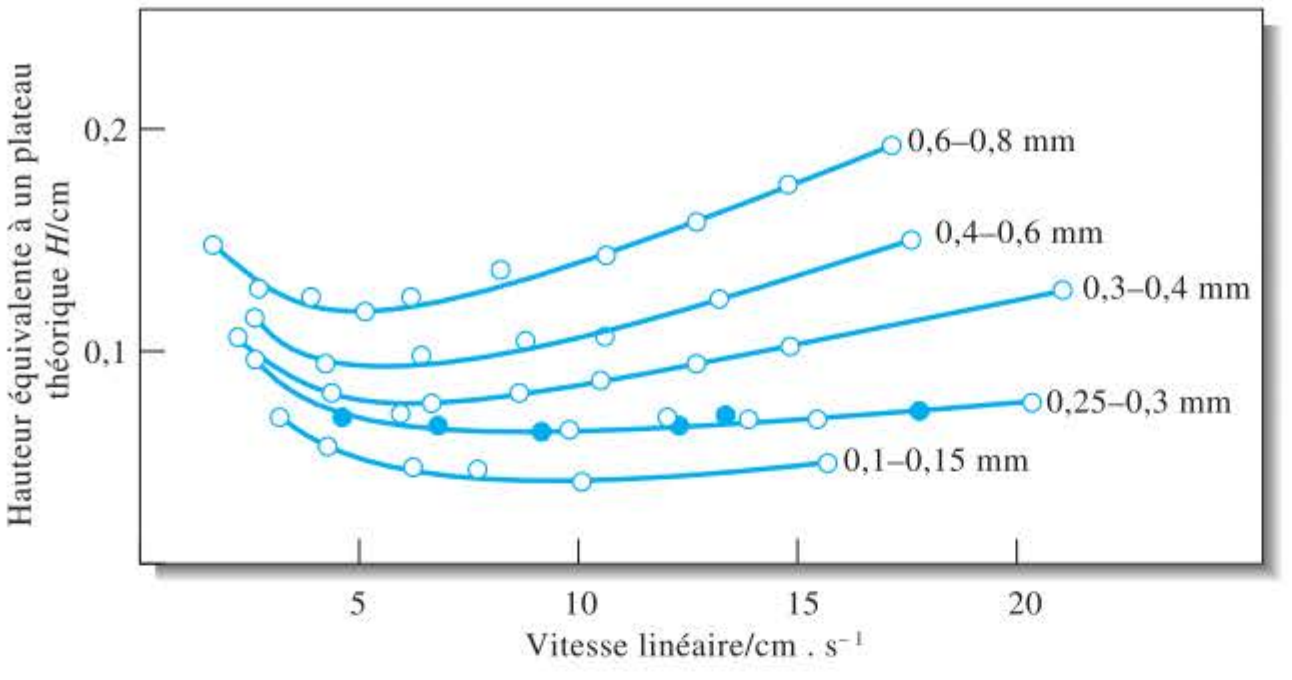


Figure 31-16 Effet de la granulométrie sur la hauteur équivalente à un plateau théorique pour une colonne de chromatographie gazeuse remplie. Les nombres à droite de chaque courbe sont des diamètres particulaires. (D'après J. Boheman et J. H. Purnell, dans *Gas Chromatography 1958,* D. H. Desty, éd. New York : Academic Press, 1958.)

Dans les phases mobiles gazeuses, on peut réduire de manière appréciable la vitesse de diffusion longitudinale en abaissant la température et donc le coefficient de diffusion. Il en résulte des valeurs de H nettement plus faibles à plus basse température. En chromatographie en phase liquide, cet effet est habituellement insignifiant car la diffusion est assez lente pour que le terme de diffusion longitudinale influence peu la valeur globale de H. Dans les phases stationnaires liquides, l'épaisseur de la couche liquide stationnaire doit être minimisée car C_S dans l'équation 31-27 est proportionnel au carré de ce paramètre.

Le coefficient de diffusion D_M a un effet plus important en chromatographie en phase gazeuse qu'en chromatographie en phase liquide.

31E-7 Résolution de la colonne

La **résolution** R_s d'une colonne indique la distance entre deux bandes par rapport à leur largeur. Elle donne une mesure quantitative de l'aptitude de la colonne à séparer deux analytes. La signification de ce terme est illustrée sur la figure 31-17 qui montre les chromatogrammes des espèces A et B sur trois colonnes qui ont des degrés de résolution différents. La résolution de chaque colonne est définie par

La **résolution** d'une colonne chromatographique est une mesure quantitative de son aptitude à séparer les analytes A et B.

$$R_s = \frac{\Delta Z}{\frac{W_A}{2} + \frac{W_B}{2}} = \frac{2\Delta Z}{W_A + W_B} = \frac{2[(t_R)_B - (t_R)_A]}{W_A + W_B} \qquad (31\text{-}29)$$

où tous les termes du membre de droite sont définis sur la figure.

D'après la **figure 31-17**, il est évident qu'une résolution de 1,5 permet la séparation pratiquement complète de A et B, contrairement à une résolution de 0,75. Avec une résolution de 1,0, le pic A contient environ 4% de B et le pic B environ 4% de A. Avec une résolution de 1,5, le chevauchement est d'environ 0,3%. Pour une phase stationnaire donnée, on peut améliorer la résolution en allongeant la colonne, donc en augmentant le nombre de plateaux théoriques. Toutefois, l'addition de plateaux supplémentaires a pour inconvénient d'allonger le temps requis pour séparer les constituants.

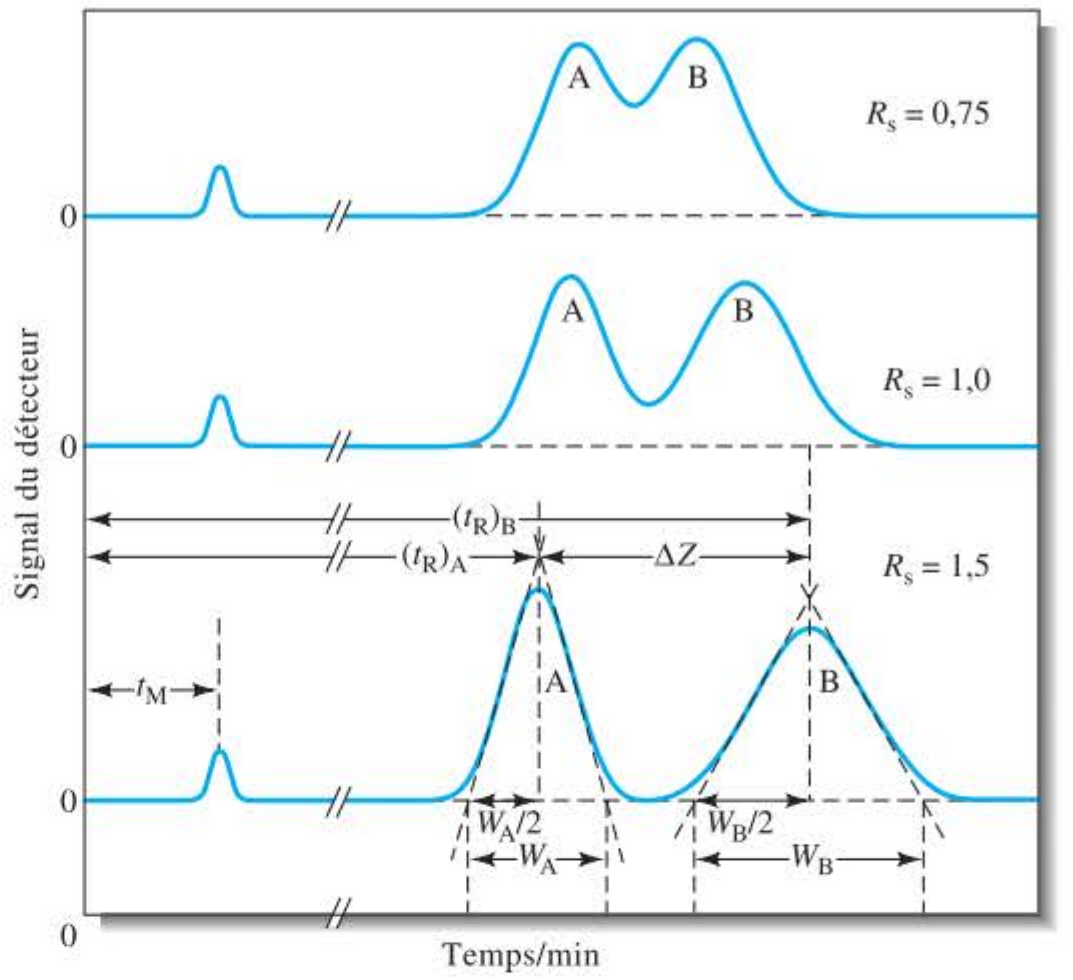


Figure 31-17 Séparation pour trois valeurs de résolutions : $R_s = 2\Delta Z/(W_A + W_B)$.

Effet du facteur de rétention et du facteur de séparation sur la résolution

On peut établir une équation très utile qui lie la résolution d'une colonne et le nombre de ses plateaux théoriques, ainsi que les facteurs de rétention et de séparation de deux solutés sur la colonne. On peut ainsi montrer[13] que pour les deux solutés A et B de la figure 31-17, la résolution est donnée par l'équation

$$R_s = \frac{\sqrt{N}}{4}\left(\frac{\alpha - 1}{\alpha}\right)\left(\frac{k_B}{1 + k_B}\right) \qquad (31\text{-}30)$$

où k_B est le facteur de rétention de l'espèce la plus lente et α le facteur de séparation. Cette équation peut être reformulée pour donner le nombre de plateaux théoriques nécessaires pour obtenir une résolution donnée :

$$N = 16R_s^2\left(\frac{\alpha}{\alpha - 1}\right)^2\left(\frac{1 + k_B}{k_B}\right)^2 \qquad (31\text{-}31)$$

Effet de la résolution sur le temps de rétention

Comme on l'a mentionné précédemment, le but de la chromatographie est d'obtenir la meilleure résolution possible en un minimum de temps. Toutefois, ces deux objectifs sont souvent incompatibles et il faut généralement trouver un compromis entre les deux. Le temps $(t_R)_B$ requis pour éluer les deux espèces de la figure 31-17 avec une résolution R_s est donné par

$$(t_R)_B = \frac{16R_s^2 H}{u}\left(\frac{\alpha}{\alpha - 1}\right)^2 \frac{(1 + k_B)^3}{(k_B)^2} \qquad (31\text{-}32)$$

où u est la vitesse linéaire de la phase mobile.

---

[13] Voir D. A. Skoog, F. J. Holler et S. R. Crouch, *Principles of Instrumental Analysis*, 6e éd., Belmont, CA : Brooks/Cole, 2007, p. 776-777.

EXEMPLE 31-2

Les substances A et B ont respectivement des temps de rétention de 16,40 et 17,63 min sur une colonne de 30,0 cm. Une espèce non retenue passe sur la colonne en 1,30 min. Les largeurs (à la base) des pics de A et B sont respectivement de 1,11 et 1,21 min. Calculez (a) la résolution de la colonne, (b) le nombre moyen de plateaux théoriques dans la colonne, (c) la hauteur équivalente à un plateau théorique, (d) la longueur de colonne nécessaire pour obtenir une résolution de 1,5 et (e) le temps requis pour éluer la substance B sur la colonne qui donne une valeur R_s de 1,5.

Solution

(a) En utilisant l'équation 31-29, on trouve

$$R_s = \frac{2(17,63-16,40)}{1,11+1,21} = 1,06$$

(b) L'équation 31-24 permet de calculer N :

$$N = 16\left(\frac{16,40}{1,11}\right)^2 = 3493 \qquad \text{et} \qquad N = 16\left(\frac{17,63}{1,21}\right)^2 = 3397$$

$$N_{moy} = \frac{3493+3397}{2} = 3445$$

(c) $H = \dfrac{L}{N} = \dfrac{30,0}{3445} = 8,7\cdot 10^{-3}$ cm

(d) Les valeurs de k et α ne changent pratiquement pas lorsque N et L augmentent. Donc, en remplaçant N_1 et N_2 dans l'équation 31-30 et en divisant une des équations par l'autre, on obtient

$$\frac{(R_s)_1}{(R_s)_2} = \frac{\sqrt{N_1}}{\sqrt{N_2}}$$

où les indices 1 et 2 se rapportent respectivement à la colonne de départ et à la deuxième colonne. En remplaçant N_1, $(R_s)_1$ et $(R_s)_2$ par leurs valeurs, on a

$$\frac{1,06}{1,5} = \frac{\sqrt{3445}}{\sqrt{N_2}}$$

$$N_2 = 3445\left(\frac{1,5}{1,06}\right)^2 = 6,9\cdot 10^3$$

Mais

$$L = NH = 6,9 \cdot 10^3 \times 8,7 \cdot 10^{-3} = 60 \text{ cm}$$

(e) En remplaçant $(R_s)_1$ et $(R_s)_2$ par leurs valeurs dans l'équation 31-32 et en divisant, on a

$$\frac{(t_R)_1}{(t_R)_2} = \frac{(R_s)_1^2}{(R_s)_2^2} = \frac{17,63}{(t_R)_2} = \frac{(1,06)^2}{(1,5)^2}$$

$$(t_R)_2 = 35 \text{ min}$$

Donc, pour obtenir la meilleure résolution, on doit doubler la longueur de la colonne, et par conséquent, la durée de la séparation.

Méthodes d'optimisation

Les équations 31-30 et 31-32 guident le choix des conditions qui conduisent au degré de résolution souhaité en un minimum de temps. Chacune d'entre elles contient trois termes. Le premier lie l'efficacité de la colonne à $\sqrt{N}$ ou H. Le deuxième, le quotient qui contient α, est un terme de séparation qui dépend des propriétés des deux solutés. Le troisième, le terme de rétention, est un quotient qui contient k_B, le paramètre qui dépend à la fois des propriétés du soluté et de la colonne.

Modification de la hauteur équivalente à un plateau théorique. Comme le montre l'équation 31-30, la résolution d'une colonne est proportionnelle à la racine carrée du nombre de plateaux théoriques qu'elle contient, mais l'exemple 31-2e montre que l'augmentation du nombre de plateaux entraîne un allongement de la durée de la séparation, sauf si cette augmentation est obtenue en réduisant H plutôt qu'en augmentant la longueur de colonne.

Les méthodes permettant de minimiser H, exposées dans le paragraphe 31E-6, incluent la diminution du diamètre des particules du support, du diamètre de la colonne et de l'épaisseur du film liquide. On peut également optimiser la vitesse d'écoulement de la phase mobile.

Modification du facteur de rétention. Une séparation peut souvent être améliorée de manière significative en modifiant le facteur de rétention k_B. L'augmentation de k_B améliore généralement la résolution (mais au détriment de la durée d'élution). Pour déterminer le domaine optimal des valeurs de k_B, on reformule l'équation 31-30 sous la forme

$$R_s = Q\left(\frac{k_B}{1+k_B}\right)$$

et l'équation 31-32

$$(t_R)_B = Q'\left(\frac{(1+k_B)^3}{(k_B)^2}\right)$$

où Q et Q' contiennent le reste des termes des deux équations. La **figure 31-18** est un graphique de R_s/Q et de $(t_R)_B/Q'$ en fonction de k_B, en admettant que Q et Q' restent pratiquement constants. Il est clair qu'il faut écarter les valeurs de k_B supérieures à 10 car elles n'entraînent qu'une faible augmentation de la résolution au détriment d'un allongement considérable des durées de séparation. Le minimum de la courbe de temps d'élution correspond à $k_B \approx 2$. Les valeurs optimales de k_B sont donc souvent comprises entre 1 et 5.

Habituellement, le moyen le plus facile d'améliorer la résolution est d'optimiser k. Pour les phases mobiles gazeuses, on peut souvent contrôler k en modifiant

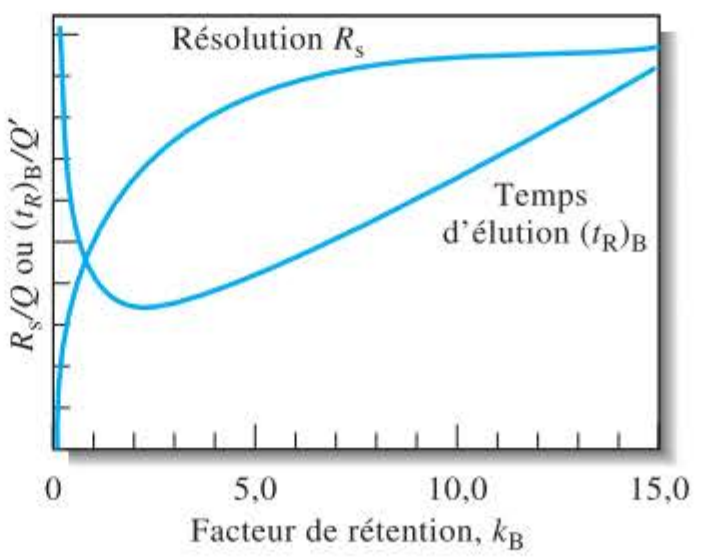


Figure 31-18 Effet du facteur de rétention k_B sur la résolution R_s et sur le temps d'élution $(t_R)_B$. On a admis que Q et Q' restent constants lorsque k_B varie.

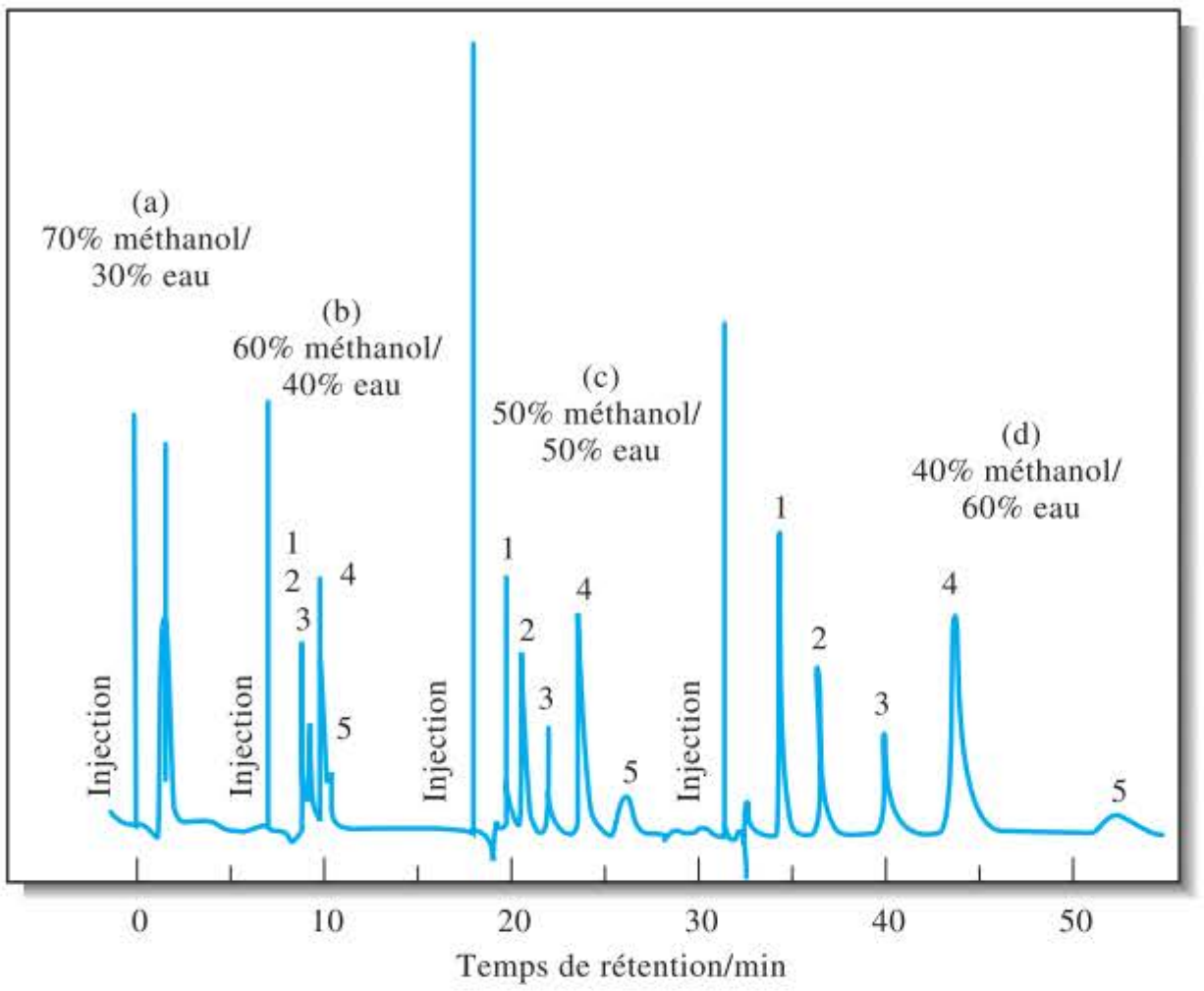
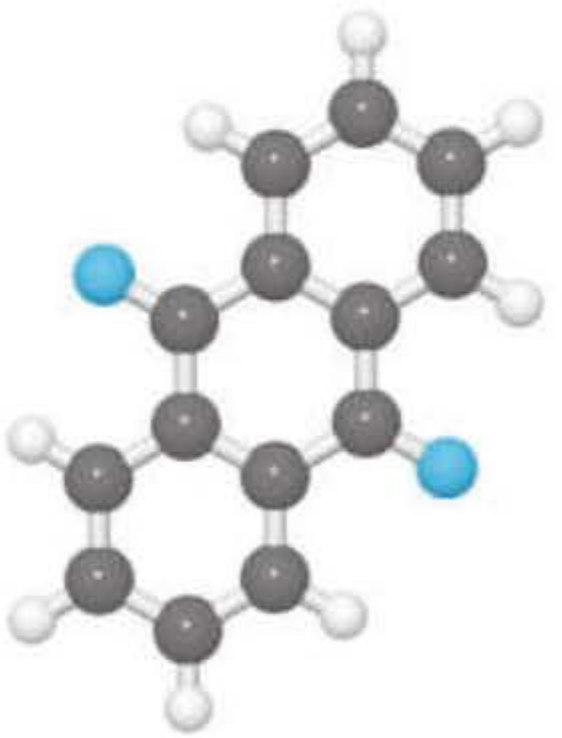


Figure 31-19 Effet du changement de solvant sur des chromatogrammes. Analytes : (1) anthraquinone-9,10 ; (2) méthyl-2-anthraquinone-9,10 ; (3) éthyl-2-anthraquinone-9,10 ; (4) diméthyl-1,4-anthraquinone-9,10 ; (5) *t*-butyl-2-anthraquinone-9,10.

la température. Pour les phases mobiles liquides, des changements de composition du solvant permettent souvent d'agir sur k de manière à obtenir de meilleures séparations. La **figure 31-19** montre un exemple de l'effet spectaculaire qui peut résulter de modifications de solvant relativement simples. Dans ce cas, de faibles variations du rapport méthanol/eau transforment des chromatogrammes très peu satisfaisants (a et b) en courbes où les pics de chaque constituant sont bien séparés (c et d). Tout bien considéré, le chromatogramme (c) est le meilleur puisqu'il combine une bonne résolution en un minimum de temps. Le facteur de rétention est aussi influencé par l'épaisseur du film de la phase stationnaire.



Modèle moléculaire de l'anthraquinone-9,10.

Modification du facteur de séparation. L'optimisation de k et l'augmentation de N ne suffisent pas pour donner une bonne séparation de deux solutés en un temps raisonnable si α est proche de 1. Il faut rechercher le moyen d'augmenter α en maintenant k entre 1 et 10. Plusieurs options sont possibles : par ordre décroissant de préférence, on peut (1) modifier la composition de la phase mobile, (2) modifier la température de la colonne, (3) modifier la composition de la phase stationnaire et (4) utiliser des effets chimiques spéciaux.

La séparation de l'anisole ($C_6H_5OCH_3$) et du benzène est un exemple de l'option 1.[14] Avec une phase mobile qui est un mélange à 50% d'eau et d'éthanol, k vaut 4,5 pour l'anisole et 4,7 pour le benzène alors que α ne vaut que 1,04. En utilisant une phase mobile aqueuse contenant 37% de tétrahydrofurane, les valeurs de k valent respectivement 3,9 et 4,7 et α vaut 1,20. Le chevauchement des pics est important avec le premier solvant et négligeable avec le deuxième.

Pour augmenter α tout en conservant des valeurs optimales de k, une méthode moins commode, mais souvent extrêmement efficace, consiste à modifier la composition chimique de la phase stationnaire. Pour tirer profit de cette option, la plupart des laboratoires qui effectuent des séparations chromatographiques disposent d'un ensemble de colonnes qui peuvent être facilement permutées.

[14] L. R. Snyder et J. J. Kirkland, *Introduction to Modern Liquid Chromatography*, 2e éd., New York : Wiley, 1979 p. 75.

Une augmentation de température entraîne habituellement celle de k mais a peu d'effet sur les valeurs de α en chromatographie liquide-liquide et liquide-solide. Par contre, en chromatographie par échange d'ions, l'effet de la température peut être assez important pour valoir la peine d'être exploré avant de songer à modifier le remplissage de la colonne.

Une dernière manière d'augmenter la résolution consiste à incorporer à la phase stationnaire une espèce chimique qui complexe, ou du moins qui réagit avec un ou plusieurs constituants de l'échantillon. Un exemple bien connu de cette utilisation consiste à imprégner l'adsorbant avec un sel d'argent pour améliorer la séparation des oléfines suite à la formation de complexes entre les ions argent et les composés organiques insaturés.

Résolution de mélanges complexes

La figure 31-20 montre les chromatogrammes hypothétiques d'un mélange de six constituants groupés en trois paires dont les coefficients de distribution, et donc les facteurs de rétention, sont extrêmement différents. Dans le chromatogramme (a), les conditions ont été ajustées pour que les facteurs de rétention des constituants 1 et 2 (k_1 et k_2) aient des valeurs optimales comprises entre 1 et 5. Toutefois, les facteurs des autres constituants sont beaucoup plus grands que cet optimum. Dès lors, les pics des constituants 5 et 6 n'apparaissent qu'après un temps extrêmement long ; en outre, ces pics sont tellement larges qu'il peut être difficile de les identifier sans ambiguïté.

Comme le montre le chromatogramme (b), la modification des conditions pour optimiser la séparation des constituants 5 et 6 entraîne un regroupement des pics des quatre premiers constituants à un point tel que leur résolution est insuffisante. Toutefois, dans ce cas, la durée totale d'élution est idéale.

Le comportement illustré sur la figure 31-20 se rencontre assez souvent lors de la **résolution de mélanges complexes**. Une solution courante à ce problème consiste à modifier les conditions qui déterminent les valeurs de k au cours de la séparation. On peut effectuer ces modifications de manière discontinue ou continue. Ainsi, pour le mélange montré sur la figure 31-20, les conditions au début doivent être celles qui produisent le chromatogramme (a). Immédiatement après l'élution des constituants 1 et 2, on modifie les conditions pour se placer dans la situation optimale de séparation des constituants 3 et 4, comme dans le chromatogramme (c). Dès la sortie des pics de ces substances, l'élution doit se poursuivre dans les conditions que l'on a utilisées pour

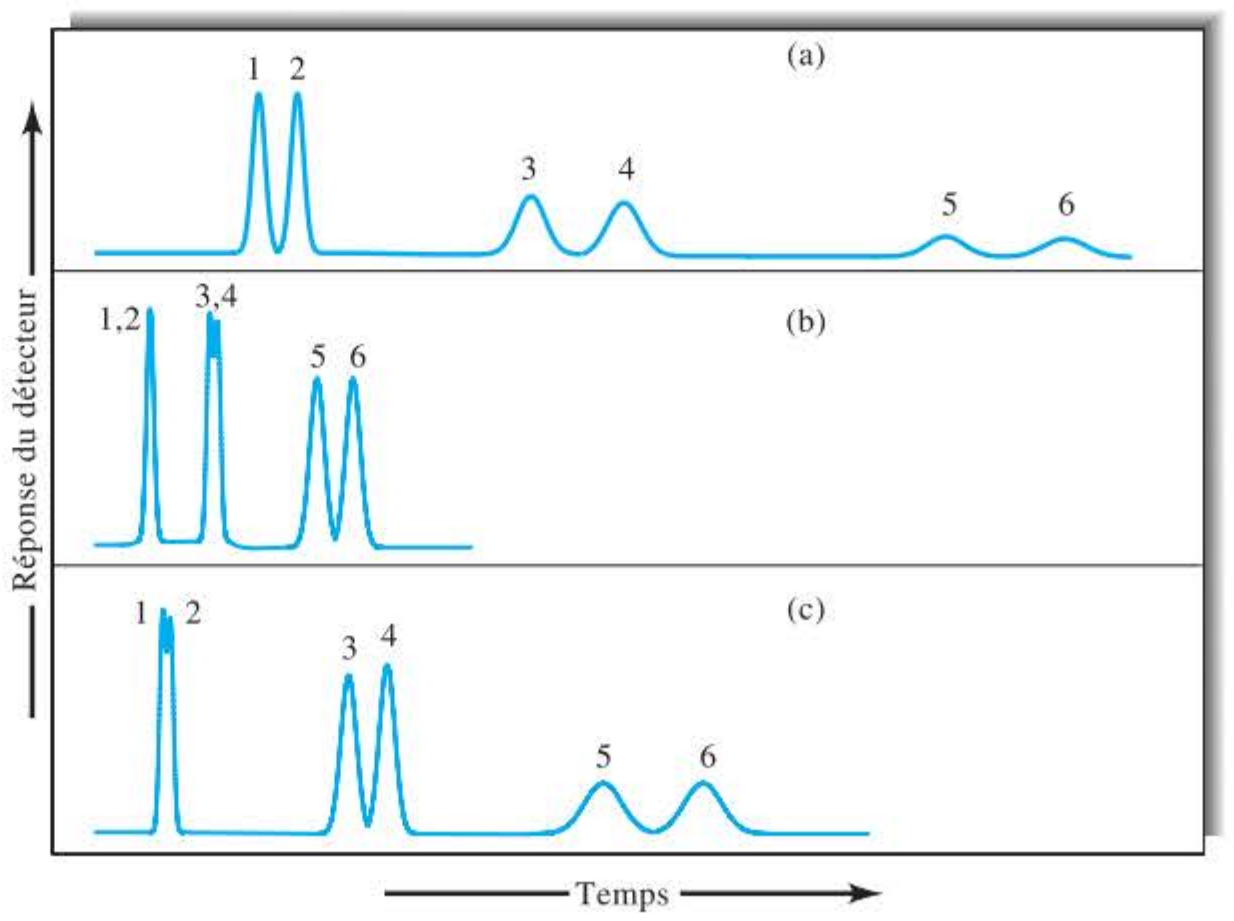


Figure 31-20 Résolution de mélanges complexes par chromatographie.

obtenir le chromatogramme (b). Cette procédure conduit à une bonne séparation de tous les constituants d'un mélange en un minimum de temps.

Pour la chromatographie en phase liquide, on fait varier k en changeant la composition de la phase mobile pendant l'élution. On appelle cette méthode **gradient de composition** ou **programmation de solvant**. On appelle **élution isocratique** l'élution dans des conditions de composition constante de la phase mobile. Pour la chromatographie en phase gazeuse, on peut changer la température de manière à changer la valeur de k. Cette **programmation en température** permet d'optimiser les conditions de séparation.

31E-8 Applications de la chromatographie

La chromatographie est un outil puissant et polyvalent pour séparer des espèces chimiques très voisines. Elle peut également être utilisée tant pour l'identification qualitative que pour l'analyse quantitative d'espèces individuelles. Des exemples d'applications de divers types de chromatographies sont donnés dans les chapitres 32 à 34.

Résumé de la feuille de calcul Dans le chapitre 14 de *Applications of Microsoft ® Excel in Analytical Chemistry*, 2e éd., on propose plusieurs exercices relatifs à la chromatographie. Dans le premier, on simule le chromatogramme d'un mélange à trois composants. On fait varier la résolution, le nombre de plateaux théoriques et les durées de rétention, et on note leur influence sur les chromatogrammes. Le nombre de plateaux théoriques nécessaire pour obtenir une résolution donnée est le sujet d'un autre exercice. On élabore une feuille de calcul pour trouver N pour divers facteurs de rétention d'un mélange à deux composants. On examine aussi les formes des pics non idéaux. Une courbe gaussienne modifiée exponentiellement est étudiée en fonction de la constante de temps de l'exponentielle. L'optimisation des méthodes chromatographiques est illustrée par des graphiques de l'équation de van Deemter pour plusieurs valeurs de vitesses d'écoulement, de coefficients de diffusion longitudinale et de coefficients de transfert de matière. Ensuite, on utilise *Solver* pour trouver les valeurs qui s'approchent le mieux des coefficients de van Deemter.

SUR LE WEB

Utilisez un moteur de recherche pour situer des sites relatifs à la traînée des pics en chromatographie liquide en phase inverse. Décrivez le phénomène et discutez des manières de minimiser la traînée. Recherchez aussi les effets de la température sur la chromatographie liquide. Décrivez comment la température influence les séparations chromatographiques. D'après ce que vous avez appris, la programmation en température semble-t-elle être une aide valable à la séparation en chromatographie liquide ? Pourquoi ou pourquoi pas ?

QUESTIONS ET PROBLÈMES

*31-1. Qu'est-ce qu'un ion collecteur et comment l'emploie-t-on ?

31-2. Que signifie le terme relargage des protéines ? Qu'est-ce que l'effet inverse ?

*31-3. Quels sont les deux événements qui accompagnent le processus de séparation ?

31-4. Citez trois méthodes basées sur la séparation mécanique de phases.

31-5. Définissez

*(a) élution
(b) phase mobile
*(c) phase stationnaire
(d) coefficient de partage
*(e) temps de rétention
(f) facteur de rétention
*(g) facteur de séparation
(h) hauteur équivalente à un plateau théorique

31-6. Quelles différences de structure présentent les résines échangeuses d'ions synthétiques acide fort ou acide faible ?

***31-7.** Citez les paramètres liés à l'élargissement des pics en chromatographie.

31-8. Quelles sont les principales différences entre les chromatographies gaz-liquide et liquide-liquide ?

***31-9.** Décrivez une méthode pour déterminer le nombre de plateaux théoriques dans une colonne.

31-10. Décrivez deux méthodes générales pour améliorer la résolution de deux substances sur une colonne chromatographique.

***31-11.** La constante de distribution de X entre le *n*-hexane et l'eau vaut 8,9. Calculez la concentration de X restant dans la phase aqueuse après que 50,0 mL de X 0,200 M soit extrait par les quantités suivantes de *n*-hexane :
(a) une portion de 40,0 mL
(b) deux portions de 20,0 mL
(c) quatre portions de 10,0 mL
(d) huit portions de 5,00 mL

31-12. La constante de distribution de Z entre le *n*-hexane et l'eau vaut 5,85. Calculez le pourcentage de Z restant dans 25,0 mL d'eau 0,0550 M en Z après extraction par les volumes suivants de *n*-hexane :
(a) une portion de 25,0 mL
(b) deux portions de 12,5 mL
(c) cinq portions de 5,00 mL
(d) dix portions de 2,50 mL

***31-13.** Quel volume de *n*-hexane faut-il pour abaisser la concentration en X du problème 31-11 à $1{,}00 \cdot 10^{-4}$ M si l'on extrait 25,0 mL de X 0,0500 M par
(a) des portions de 25,0 mL ?
(b) des portions de 10,0 mL ?
(c) des portions de 2,0 mL ?

31-14. Quel volume de *n*-hexane faut-il pour abaisser la concentration en Z du problème 31-12 à $1{,}00 \cdot 10^{-5}$ M si l'on extrait 40,0 mL de Z 0,0200 M par
(a) des portions de 50,0 mL ?
(b) des portions de 25,0 mL ?
(c) des portions de 10,0 mL ?

***31-15.** Quelle est la constante de distribution minimale qui permet d'éliminer 99% d'un soluté de 50,0 mL d'eau avec
(a) deux extractions de 25,0 mL de toluène ?
(b) cinq extractions de 10,0 mL de toluène ?

31-16. S'il faut extraire 30,0 mL d'eau qui est 0,0500 M en Q par quatre portions de 10,0 mL d'un solvant organique non miscible, quelle constante de distribution minimale permet de ne laisser que les pourcentages suivants de soluté dans la phase aqueuse :
*(a) $1{,}00 \cdot 10^{-4}$?
(b) $1{,}00 \cdot 10^{-3}$?
(c) $1{,}00 \cdot 10^{-2}$?

***31-17.** Une solution aqueuse 0,150 M de l'acide organique faible HA a été préparée à partir du composé pur, et trois prises de 50,0 mL ont été transférées dans des fioles jaugées de 100,0 mL. La solution 1 a été diluée jusqu'à 100 mL avec du $HClO_4$ 1,0 M, la solution 2 a été diluée jusqu'au trait avec du NaOH 1,0 M et la solution 3 a été diluée jusqu'au trait avec de l'eau. Une prise de 25,0 mL de chacune des solutions a été extraite par 25,0 mL de *n*-hexane. L'extrait de la solution 2 ne contenait aucune trace décelable d'espèce contenant A, ce qui indique que A^- n'est pas soluble dans le solvant organique. L'extrait de la solution 1 ne contenait ni ClO_4^- ni $HClO_4$ mais était 0,0454 M en HA (par extraction par NaOH étalon et titrage en retour par HCl étalon). L'extrait de la solution 3 était 0,0225 M en HA. Admettez que HA ne s'associe pas et ne dissocie pas dans le solvant organique et calculez
(a) le rapport de distribution de HA entre les deux solvants.
(b) la concentration des *espèces* HA et A^- dans la solution aqueuse 3 après extraction.
(c) la constante de dissociation de HA dans l'eau.

31-18. Pour déterminer la constante d'équilibre de la réaction

$$I_2 + 2SCN^- \rightleftharpoons I(SCN)_2^- + I^-$$

on extrait 25,0 mL d'une solution aqueuse de I_2 0,0100 M par 10,0 mL de $CHCl_3$. Après extraction, des mesures spectrophotométriques montrent que la concentration de I_2 *dans la couche aqueuse* est de $1{,}12 \cdot 10^{-4}$ M. On prépare ensuite une solution aqueuse 0,0100 M en I_2 et 0,100 M en KSCN. Après extraction de 25,0 mL de cette solution par 10,0 mL de $CHCl_3$, on trouve par des mesures spectrophotométriques que la concentration en I_2 *dans la couche de* $CHCl_3$ est de $1{,}02 \cdot 10^{-3}$ M.
(a) Quelle est la constante de distribution de I_2 entre $CHCl_3$ et H_2O ?
(b) Quelle est la constante de formation de $I(SCN)_2^-$?

***31-19.** La teneur totale en cations dans une eau de source est souvent déterminée en échangeant les cations avec des ions H^+ sur une résine échangeuse d'ions acide fort. Un échantillon de 25,0 mL d'eau de source est porté à 100 mL avec de l'eau distillée et on y ajoute 2,0 g de résine échangeuse de cations. Après agitation, on filtre le mélange et on lave le solide qui reste sur le papier filtre avec trois portions de 15,0 mL d'eau. Le filtrat et les eaux de lavage nécessitent 15,3 mL de NaOH 0,0202 M pour atteindre le point de fin de titrage du vert de bromocrésol.

(a) Calculez le nombre de millimoles de cations présents dans exactement 1,00 L d'échantillon
(b) Calculez les résultats en termes de milligrammes de $CaCO_3$ par litre.

31-20. Décrivez la préparation de 2,00 L exactement de HCl 0,1500 M à partir de NaCl de qualité étalon primaire en utilisant une résine échangeuse de cations.

***31-21.** On analyse une solution contenant $MgCl_2$ et HCl en titrant d'abord une prise de 25,00 mL jusqu'au point de fin de titrage du vert de bromocrésol avec 17,53 mL de NaOH 0,02932 M. On dilue ensuite une prise de 10,00 mL jusqu'à 50,00 mL avec de l'eau distillée et on la fait passer sur une résine échangeuse d'ions acide fort. L'éluat et les eaux de lavage nécessitent 35,94 mL de solution de NaOH pour atteindre le même point de fin de titrage. Calculez les concentrations de $MgCl_2$ et HCl dans l'échantillon.

31-22. Une colonne tubulaire ouverte utilisée pour la chromatographie en phase gazeuse a un diamètre intérieur de 0,25 mm. On utilise une vitesse d'écoulement volumétrique de 0,95 mL/min. Calculez la vitesse d'écoulement linéaire en cm/s à la sortie de la colonne.

***31-23.** Une colonne remplie utilisée pour la chromatographie en phase gazeuse a un diamètre intérieur de 5,0 mm. On mesure une vitesse d'écoulement volumétrique de 48,0 mL/min à la sortie de la colonne. Si la porosité de la colonne vaut 0,43, que vaut la vitesse d'écoulement linéaire en cm/s ?

31-24. Les données suivantes se rapportent à une colonne de chromatographie liquide :

Longueur du remplissage	24,7 cm
Vitesse d'écoulement	0,313 mL/min
V_M	1,37 mL
V_S	0,164 mL

Un chromatogramme d'un mélange des espèces A, B, C et D a fourni les données suivantes :

	Temps de rétention/min	Largeur de la base du pic (W)/min
Non retenu	3,1	–
A	5,4	0,41
B	13,3	1,07
C	14,1	1,16
D	21,6	1,72

Calculez
(a) le nombre de plateaux théoriques pour chaque pic.
(b) la valeur moyenne et l'écart-type de N.
(c) la hauteur équivalente à un plateau théorique H.

***31-25.** À partir des données du problème 31-24, calculez pour A, B, C et D
(a) le facteur de rétention.
(b) le coefficient de distribution.

31-26. À partir des données du problème 31-24, calculez pour les espèces B et C
(a) la résolution.
(b) le facteur de séparation.
(c) la longueur de colonne nécessaire pour séparer les deux espèces avec une résolution de 1,5.
(d) le temps requis pour séparer les deux espèces sur la colonne du point (c).

31-27. À partir des données du problème 31-24, calculez pour les espèces C et D
(a) la résolution.
(b) la longueur de colonne nécessaire pour séparer les deux espèces avec une résolution de 1,5.

31-28. Les données suivantes ont été obtenues par chromatographie gaz-liquide sur une colonne remplie de 40 cm :

Composé	t_R/min	W/min
Air	1,9	–
Méthylcyclohexane	10,0	0,76
Méthylcyclohexène	10,9	0,82
Toluène	13,4	1,06

Calculez
(a) un nombre moyen de plateaux théoriques d'après les données.
(b) l'écart-type pour la moyenne obtenue en (a).
(c) la valeur de H pour la colonne.

31-29. En vous reportant au problème 31-28, calculez la résolution pour
(a) le méthylcyclohexène et le méthylcyclohexane.
(b) le méthylcyclohexène et le toluène.
(c) le méthylcyclohexane et le toluène.

***31-30.** Si l'on souhaite une résolution de 1,75 pour séparer le méthylcyclohexane et le méthylcyclohexène dans le problème 31-28,
(a) combien faut-il de plateaux théoriques ?
(b) quelle doit être la longueur de la colonne si son conditionnement reste le même ?
(c) quel est le temps de rétention pour le méthylcyclohexène sur la colonne du problème b ?

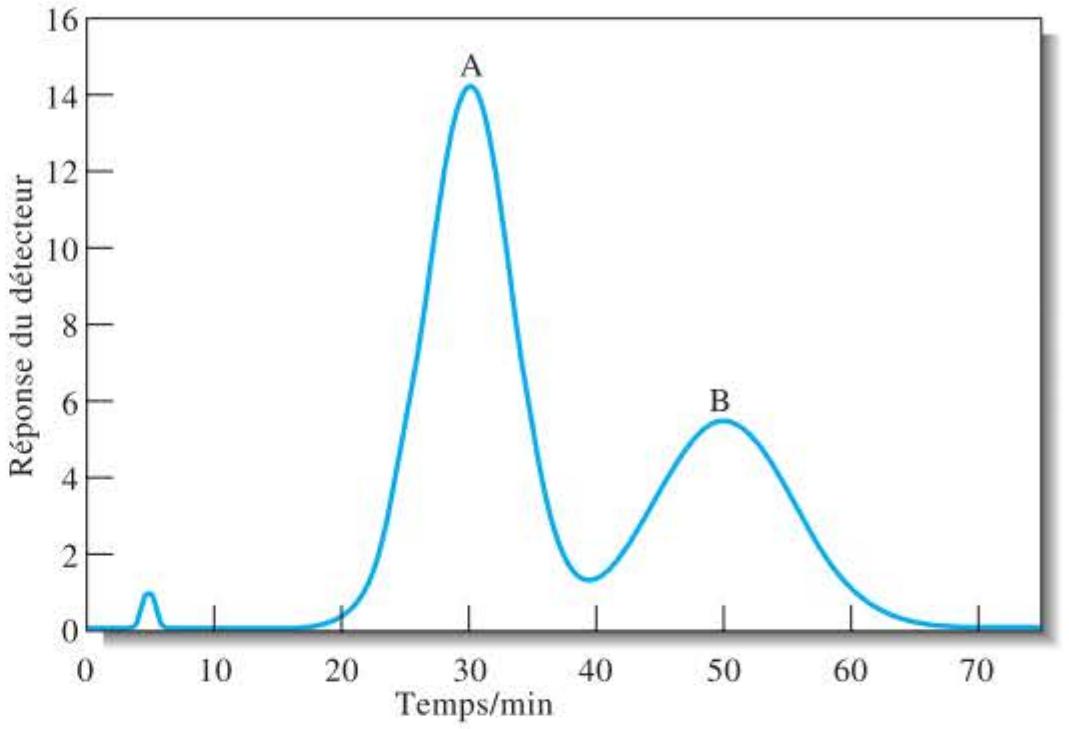
31-31. Si V_S et V_M valent respectivement 19,6 et 62,6 mL pour la colonne du problème 31-28, et qu'un pic non retenu apparaît après 1,9 min, calculez
(a) le facteur de rétention de chaque constituant.
(b) le coefficient de distribution de chaque constituant.
(c) le facteur de séparation pour le méthylcyclohexane et le méthylcyclohexène.

***31-32.** D'après des études de distribution, on sait que les espèces M et N ont des coefficients de distribution eau/hexane de 5,99 et 6,16 ($K = [X]_{aq}/[X]_{hex}$), où X = M ou N. Il faut séparer les deux espèces par élution par l'hexane sur une colonne remplie de gel de silice contenant de l'eau adsorbée. Le rapport V_S/V_M pour le conditionnement vaut 0,425.

(a) Calculez le facteur de rétention de chaque soluté.
(b) Calculez le facteur de séparation.
(c) Combien faut-il de plateaux théoriques pour obtenir une résolution de 1,5 ?
(d) Quelle doit être la longueur de la colonne si H vaut $1{,}5 \cdot 10^{-3}$ cm ?
(e) Si l'on emploie une vitesse d'écoulement de 6,75 cm/min, combien de temps faudra-t-il pour éluer les deux espèces ?

31-33. Répétez les calculs du problème 31-32 en admettant que $K_M = 5{,}81$ et $K_N = 6{,}20$.

31-34. Problème-défi. La figure montre un chromatogramme d'un mélange à deux composants sur une colonne remplie de chromatographie liquide de 25 cm. Le débit est de 0,40 mL/min.



Chromatogramme d'un mélange de deux constituants

(a) Déterminez les temps passés par les espèces A et B dans la phase stationnaire.
(b) Déterminez les temps de rétention de A et B.
(c) Déterminez les facteurs de rétention pour les deux composants.
(d) Déterminez les largeurs globales de chaque pic et la largeur globale à mi-hauteur.
(e) Déterminez la résolution des deux pics.
(f) Déterminez le nombre de plateaux moyen de la colonne.
(g) Déterminez la hauteur équivalente à un plateau théorique.
(h) Quelle longueur de colonne faudrait-il pour obtenir une résolution de 1,75 ?
(i) Combien de temps faudrait-il pour obtenir la résolution du point (h) ?
(j) Supposez que la longueur de la colonne soit fixée à 25 cm et que le matériau de remplissage soit imposé. Quelles mesures pourriez-vous prendre pour augmenter la résolution et obtenir la séparation de ligne de base ?
(k) Existe-t-il des moyens d'obtenir une meilleure séparation en un temps plus court avec la colonne du point (j) ?

CHAPITRE 32

La chromatographie en phase gazeuse

La chromatographie en phase gazeuse est une des techniques les plus utilisées en analyse qualitative et quantitative. La photo montre un appareil de table combinant chromatographe gazeux et spectromètre de masse qui permet des séparations à haute résolution et l'identification des composés séparés. De tels systèmes sont d'une aide précieuse dans les laboratoires industriels, biomédicaux et de médecine légale.

Ce chapitre étudie en détail la chromatographie en phase gazeuse, notamment les colonnes et les phases stationnaires qui sont le plus largement utilisées. On décrit plusieurs systèmes de détection dont la spectrométrie de masse. Bien que ce chapitre soit essentiellement consacré à la chromatographie gaz-liquide, il présente brièvement la chromatographie gaz-solide.

Shimadzu Corp

En **chromatographie gaz-liquide,** la phase mobile est un gaz et la phase stationnaire est un liquide qui est immobilisé sur la surface d'un solide inerte par adsorption ou par liaison chimique.

En **chromatographie gaz-solide,** la phase mobile est un gaz, et la phase stationnaire est un solide qui retient les analytes par adsorption physique. La chromatographie gaz-solide permet de séparer et de doser des gaz de faible masse molaire, comme les constituants de l'air, le sulfure d'hydrogène, le monoxyde de carbone et les oxydes d'azote.

En chromatographie en phase gazeuse (CPG), les constituants d'un échantillon vaporisé se séparent parce qu'ils se répartissent entre une phase gazeuse mobile et une phase liquide ou solide renfermée dans une colonne.[1] *Lors d'une séparation par chromatographie en phase gazeuse, l'échantillon est vaporisé et injecté au sommet d'une colonne chromatographique. L'élution est assurée par l'écoulement d'une phase mobile de gaz inerte. Contrairement à la plupart des autres types de chromatographie, il n'y a pas d'interaction entre la phase mobile et les molécules d'analyte ; sa seule fonction est de transporter l'analyte à travers la colonne.*

Il existe deux types de chromatographie en phase gazeuse : la ***chromatographie gaz-liquide*** *(CGL) et la* ***chromatographie gaz-solide*** *(CGS). La chromatographie gaz-liquide est largement utilisée dans de nombreux domaines scientifiques et son nom est habituellement abrégé en* ***chromatographie gazeuse*** *(CG). La chromatographie gaz-solide est basée sur une phase stationnaire solide sur laquelle la rétention des analytes résulte d'une adsorption physique. La chromatographie gaz-solide n'a que des applications limitées à cause de la rétention semi-permanente des molécules actives ou polaires et des importantes traînées des pics d'élution, suite au caractère non linéaire du processus d'adsorption. Dès lors, l'application de cette technique se limite à la séparation de quelques espèces gazeuses de faible masse molaire ; elle sera brièvement présentée dans le paragraphe 32D.*

La chromatographie gaz-liquide est basée sur la répartition de l'analyte entre une phase gazeuse mobile et une phase liquide immobilisée sur la surface d'un support solide inerte ou sur les parois d'un tube capillaire. Le concept de chromatographie gaz-liquide a d'abord été formulé en 1941 par Martin et Synge, qui furent également à la base du développement de la chromatographie de partage liquide-liquide. Toutefois, il a fallu plus d'une décennie pour

[1] Pour un traitement détaillé de la CPG, voir C. Poole, *Gas Chromatography*. Amsterdam : Elsevier, 2012 ; H. M. McNair et J. M. Miller, *Basic Gas Chromatography*, 2e éd., *Hoboken,* NJ : Wiley, 2009 ; R. L. Grob et E. F. Barry, éd., *Modern Practice of Gas Chromatography*, 4e éd., *Hoboken,* NJ : Wiley-Intersciences, 2004 ; R. P. W. Scott, *Introduction to Analytical Gas Chromatography*, 2e éd., New York : Marcel Dekker, 1997.

que l'on confirme expérimentalement la valeur de la chromatographie gaz-liquide et que cette technique commence à être utilisée comme outil de laboratoire de routine. En 1955, le premier appareil commercial de chromatographie gaz-liquide est apparu sur le marché. Depuis lors, le développement de cette technique a été phénoménal. Actuellement, plusieurs centaines de milliers de chromatographes sont couramment utilisés de par le monde.

32A APPAREILLAGE DE CHROMATOGRAPHIE GAZ-LIQUIDE

Depuis leur introduction commerciale, on a vu apparaître sur le marché beaucoup de modifications et d'améliorations des appareils de chromatographie gazeuse. Dans les années 1970, les intégrateurs électroniques et les traitements de données informatisés sont devenus courants. Les années 1980 ont vu des ordinateurs utilisés pour le contrôle automatique de la plupart des paramètres opérationnels, comme la température de la colonne, les vitesses d'écoulement et l'injection de l'échantillon. La même décennie a vu aussi le développement d'appareils à très haute performance vendus à prix modéré et, peut-être plus important, le développement de colonnes capillaires qui sont capables de séparer les constituants de mélanges complexes en un temps relativement court. À ce jour, plus de 50 fabricants d'appareils offrent quelque 150 modèles d'équipement de chromatographie gazeuse à des prix qui varient d'environ 1000 à 50 000$. La **figure 32-1** montre les composantes de base d'un appareil de chromatographie gazeuse qui sont brièvement décrites dans ce paragraphe.

32A-1 L'alimentation en gaz porteur

En chromatographie gazeuse, la phase mobile est appelée le **gaz porteur** (ou gaz vecteur) et doit être chimiquement inerte. L'hélium est le gaz porteur le plus courant, bien que l'on utilise aussi l'argon, l'azote et l'hydrogène. Ces gaz sont fournis en bonbonnes pressurisées. Pour contrôler la vitesse d'écoulement du gaz, on a besoin de régulateurs de pression, de jauges et de débitmètres.

En général, les vitesses d'écoulement en chromatographie gazeuse sont modulées en contrôlant la pression d'entrée du gaz à l'aide d'un régulateur de pression à deux étages qui équipe la bonbonne de gaz et une sorte de régulateur de pression ou de flux monté sur le chromatographe. Les pressions d'admission sont usuellement comprises entre 10 et 50 psi* au-dessus de la pression ambiante, avec des débits de l'ordre de 25 à 150 mL/min pour les colonnes remplies, et de 1 à 25 mL/min pour les colonnes capillaires. Pour les appareils à pression contrôlée, on admet que le débit est constant si la pression d'entrée reste constante. Les nouveaux chromatographes utilisent des contrôleurs de pression électroniques à la fois pour les colonnes remplies et les colonnes capillaires.

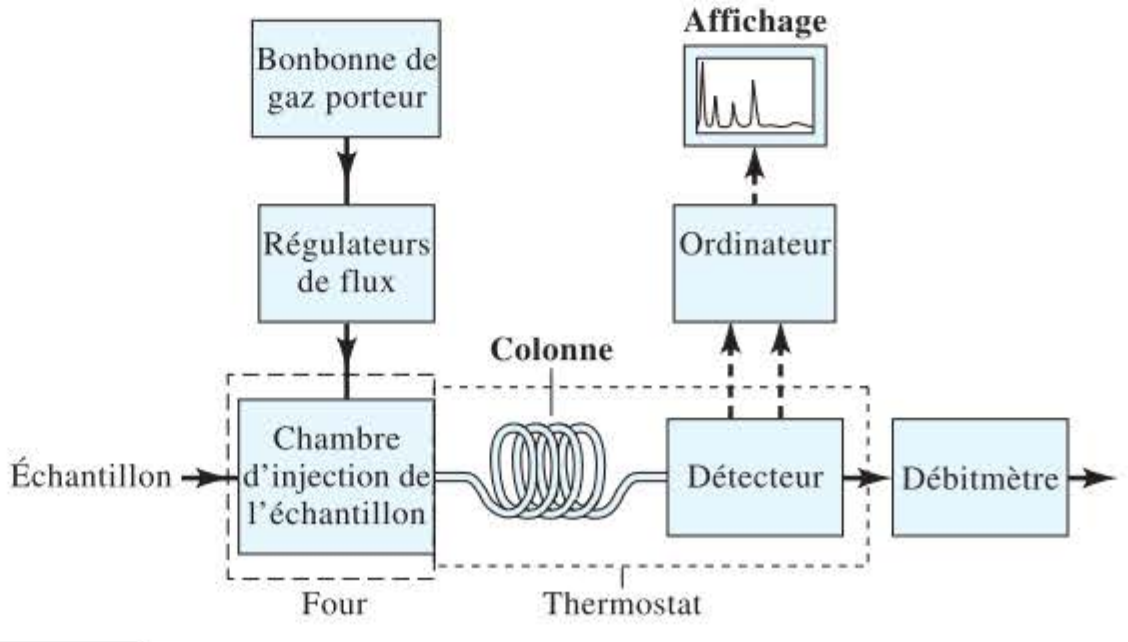


Figure 32-1 Schéma d'un appareil de chromatographie en phase gazeuse.

*N.d.tr. : en anglais : *pound force per square inch* ou « livre force par pouce carré ». 1 psi = 6894,76 Pa = 51,715 torr.

Quel que soit le chromatographe, il faut mesurer le débit dans la colonne. Le classique appareil à bulle de savon montré sur la **figure 32-2** est toujours largement utilisé. On forme un film de savon sur le trajet du gaz en comprimant une poire en caoutchouc qui contient une solution aqueuse de savon ou de détergent ; le temps nécessaire pour que ce film se déplace entre deux graduations de la burette est mesuré et converti en débit (voir figure 32-2). Notez que les débits volumétriques et les vitesses d'écoulement linéaires sont reliés par l'équation 31-12 ou l'équation 31-13. Les débitmètres actuels ont des affichages digitaux qui éliminent certaines erreurs de lecture humaines. Habituellement, le débitmètre est situé à la fin de la colonne, comme le montre la figure 32-1. L'utilisation de débitmètres électroniques est devenue de plus en plus courante. Certains débitmètres digitaux mesurent le débit massique, le débit volumique, ou les deux. Les mesures de débit volumique sont indépendantes de la composition du gaz. Les débitmètres massiques sont étalonnés pour des compositions gazeuses spécifiques, mais, contrairement aux débitmètres volumiques, ils sont indépendants de la température et de la pression.

Agilent Technologies

Figure 32-2 Débitmètre à bulle de savon.

32A-2 Le système d'injection de l'échantillon

Pour qu'une colonne soit très efficace, il faut que l'échantillon ait un volume adéquat et soit introduit sous forme d'un « bouchon » de vapeur. Une injection trop lente ou un échantillon trop volumineux causent un élargissement des pics et une moindre résolution. On utilise des microseringues étalonnées, comme celles de la **figure 32-3**, pour injecter les échantillons liquides ou gazeux à travers un diaphragme, ou septum, en élastomère dans une chambre à vaporisation instantanée située au sommet de la colonne. La chambre d'injection (**figure 32-4**) est habituellement maintenue à environ 50°C au-dessus du point d'ébullition du constituant le moins volatil de l'échantillon. Pour les colonnes remplies, les volumes d'échantillon varient de quelques dixièmes de microlitre à 20 µL. Les colonnes capillaires nécessitent des échantillons au moins 100 fois plus petits. Pour ces colonnes, on utilise souvent un diviseur d'échantillon pour n'injecter qu'une petite fraction (1:100 à 1:500) de l'échantillon, dont le reste est rejeté. Les chromatographes gazeux commerciaux prévus pour l'utilisation de colonnes capillaires intègrent ces diviseurs et permettent aussi de diviser l'injection quand on utilise des colonnes remplies.

Pour des injections d'échantillons les plus reproductibles, les chromatographes gazeux récents utilisent des autoinjecteurs et des autoéchantillonneurs, comme le système de la **figure 32-5**. Avec ces autoinjecteurs, les seringues sont remplies et

Hamilton Co.

Figure 32-3 Jeu de microseringues pour l'injection d'échantillons.

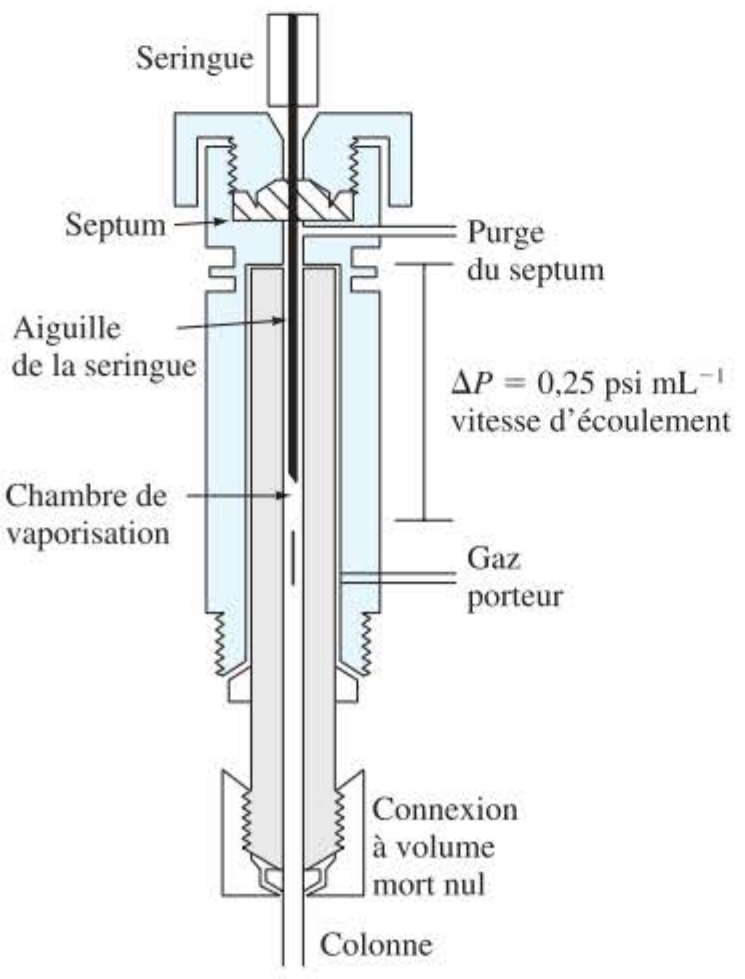


Figure 32-4 Vue en coupe d'un injecteur direct vaporiseur microflash.

Figure 32-5 Système d'autoinjection avec autoéchantillonneur pour la chromatographie gazeuse.

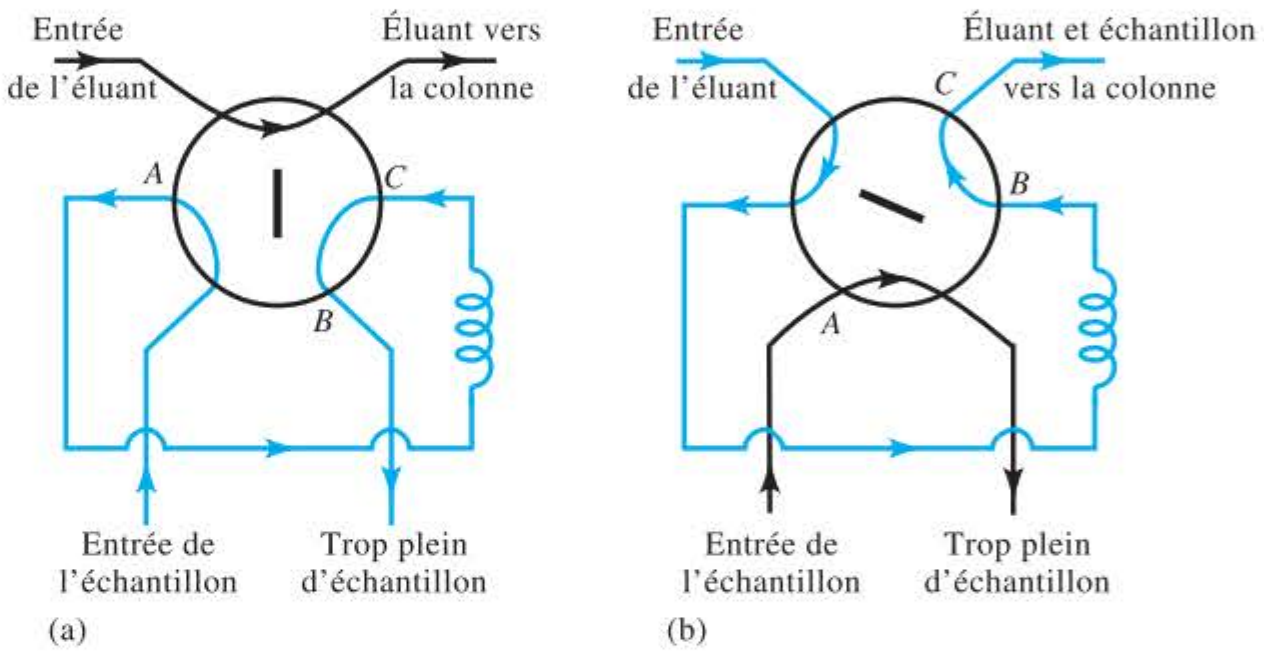


Figure 32-6 Vanne à boucle d'échantillonnage : (a) position de remplissage de la boucle d'échantillon *ACB* ; (b) position d'injection de l'échantillon dans la colonne.

l'échantillon est injecté dans le chromatographe automatiquement. Dans l'autoéchantillonneur, les échantillons sont contenus dans des tubes placés sur un porte-échantillons tournant. La seringue de l'autoinjecteur prélève l'échantillon à travers un septum placé sur le tube et injecte l'échantillon à travers un septum dans le chromatographe. Avec le module représenté, on peut placer jusqu'à 150 tubes sur le porte-échantillons. Les volumes des échantillons peuvent être compris entre 0,1 µL avec une seringue de 10 µL et 200 µL avec une seringue de 200 µL. On peut atteindre des écarts-types de 0,3% avec les systèmes à autoinjection.

Pour introduire des gaz, on utilise souvent une vanne d'échantillonnage, comme celle qui est sur la **figure 32-6**, au lieu d'une seringue. Avec ces dispositifs, les tailles d'échantillon sont reproductibles à mieux que 0,5%. On peut aussi introduire des échantillons liquides à l'aide d'une vanne d'échantillonnage. Les échantillons solides sont introduits sous forme de solutions, ou encore scellés dans une ampoule à paroi mince qui est insérée au sommet de la colonne et écrasée de l'extérieur.

32A-3 Les configurations des colonnes et de leurs fours

Il y a deux types de colonnes en chromatographie gazeuse : les **colonnes remplies** et les **colonnes capillaires**. Autrefois, la grande majorité des analyses de chromatographie gazeuse utilisaient des colonnes remplies. Pour la plupart des applications courantes, les colonnes remplies ont été remplacées par des colonnes capillaires, plus efficaces et plus rapides.

Les colonnes chromatographiques ont des longueurs comprises entre 2 et 60 m ou plus. Elles sont en acier inoxydable, en verre, en silice fondue ou en téflon. Pour s'emboîter dans un four thermostatique, elles sont usuellement formées d'enroulements de 10 à 30 cm de diamètre (**figure 32-7**). Dans le paragraphe 32B, on trouve une discussion plus détaillée des colonnes, de leur conditionnement et des phases stationnaires.

La température de la colonne est un paramètre important qui doit être contrôlé à quelques dixièmes de degré pour une analyse précise. C'est pourquoi la colonne est placée dans une enceinte thermostatique. La température optimale de la colonne dépend du point d'ébullition de l'échantillon et du degré de séparation requis. En général, une température égale ou légèrement supérieure au point d'ébullition moyen de l'échantillon conduit à un temps d'élution raisonnable (de 2 à 30 min). Pour des échantillons qui ont une gamme étendue de points d'ébullition, il est souvent préférable d'employer une **programmation de température** telle que la température de la colonne augmente de manière continue ou discontinue au cours de la séparation. La **figure 32-8** montre l'amélioration de la résolution apportée par la programmation de température.

En général, la résolution optimale est associée à une température minimale. Cependant, l'abaissement de la température augmente le temps d'élution, et donc la durée de l'analyse. Les figures 32-8a et b illustrent ce principe.

Les analytes de volatilité limitée peuvent parfois être dosés en formant des dérivés qui sont plus volatiles. De même, on peut parfois former des dérivés pour augmenter la détection ou améliorer les performances chromatographiques.

Reproduced by permission of Restek Corporation

Figure 32-7 Colonne capillaire en silice fondue.

La **programmation de température** en chromatographie gazeuse implique que la température de la colonne augmente de manière régulière ou par étapes au cours de l'élution.

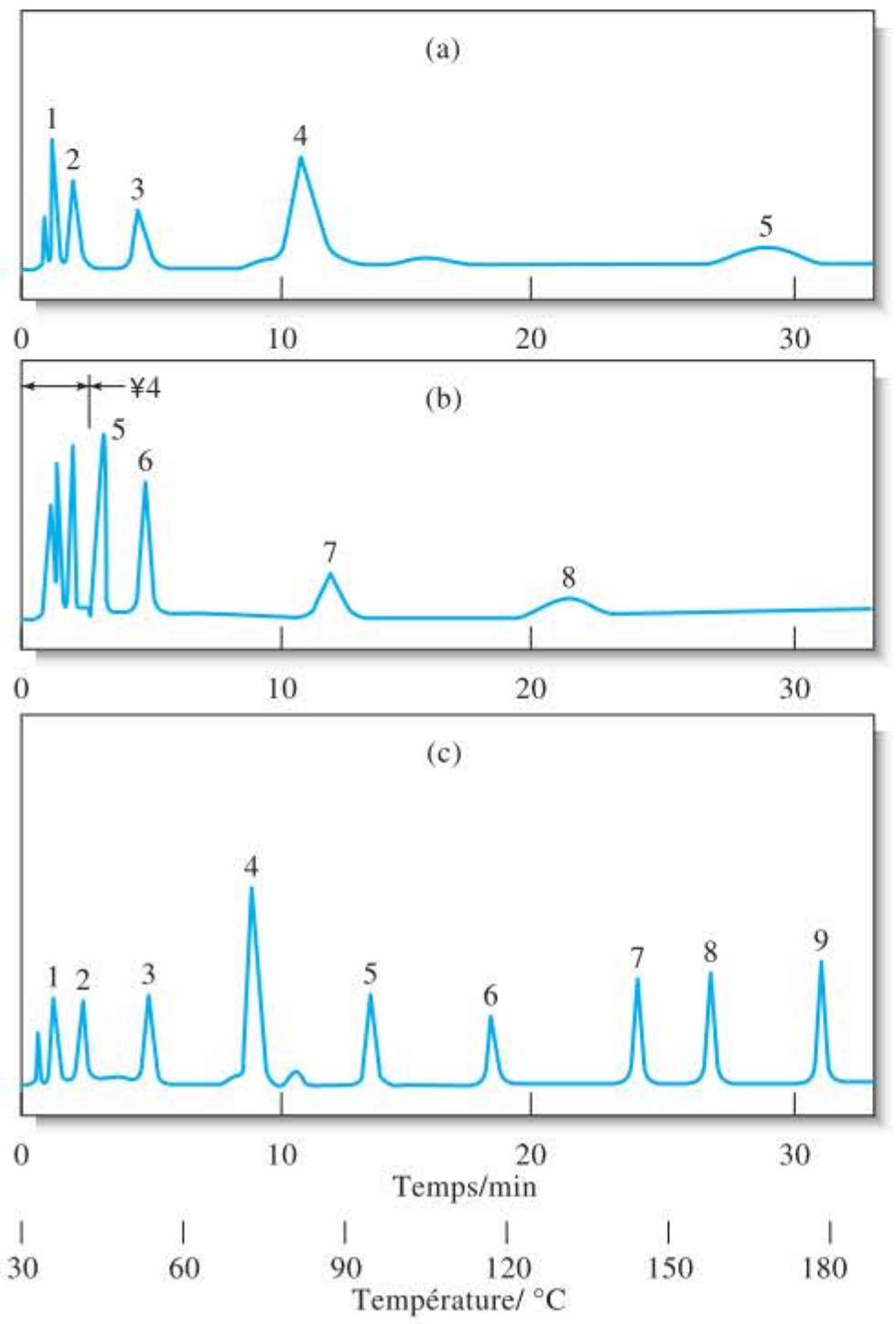


Figure 32-8 Effet de la température sur des chromatogrammes en phase gazeuse. (a) Isotherme à 45°C. (b) Isotherme à 145°C. (c) Programmation de 30 à 180°C. (D'après W. E. Harris et H. W. Habgood, *Programmed Temperature Gas Chromatography*, New York : Wiley, 1966, p. 10. Reproduit avec autorisation de l'auteur.)

32A-4 Les détecteurs chromatographiques

De nombreux détecteurs ont été testés et utilisés dans les séparations par chromatographie gazeuse.[2] On décrit d'abord les caractéristiques les plus souhaitables pour un détecteur de chromatographie gazeuse et ensuite on discute des systèmes qui sont le plus couramment utilisés.

Caractéristiques du détecteur idéal

Le détecteur idéal de chromatographie gazeuse doit présenter les caractéristiques suivantes :

1. Une sensibilité appropriée. En général, les sensibilités des détecteurs actuels sont comprises entre 10^{-8} et 10^{-15} g soluté/s.
2. Une bonne stabilité et une bonne reproductibilité.
3. Une réponse linéaire aux solutés qui s'étend sur plusieurs puissances de dix.
4. Un domaine de température compris entre la température ambiante et au moins 400°C.
5. Un temps de réponse rapide qui est indépendant de la vitesse d'écoulement.
6. Une grande fiabilité et facilité d'emploi. Dans la mesure du possible, le détecteur doit être à l'épreuve des maladresses d'opérateurs inexpérimentés.
7. Une réponse uniforme à tous les solutés ou, au contraire, une réponse sélective hautement prévisible et limitée à une ou plusieurs classes de solutés.
8. Une préservation de l'intégrité de l'échantillon.

Inutile de préciser qu'aucun détecteur courant ne remplit toutes ces conditions. Le **tableau 32-1** donne quelques-uns des détecteurs les plus communs. Dans le paragraphe suivant, on en décrit quatre parmi les plus utilisés.

Détecteurs à ionisation de flamme

Le **détecteur à ionisation de flamme*** est le détecteur le plus utilisé qui s'emploie généralement en chromatographie gazeuse. Avec un détecteur tel que celui de la **figure 32-9**, l'effluent de la colonne est envoyé dans une petite flamme air/hydrogène. La plupart des composés organiques produisent des ions et des électrons lorsqu'ils sont pyrolysés à la température d'une flamme air/hydrogène. La détection consiste à contrôler le courant produit par la récolte des porteurs de charge. On applique quelques centaines de volts entre l'orifice du brûleur et une électrode collectrice située au sommet de la flamme pour récolter les ions et les électrons. On mesure ensuite le courant résultant ($\approx 10^{-12}$ A) avec un picoampèremètre sensible.

TABLEAU 32-1

Détecteurs de chromatographie gazeuse

Type	Échantillons applicables	Limite de détection
Ionisation de flamme	Hydrocarbures	1 pg/s
Conductivité thermique	Détecteur universel	500 pg/mL
Capture électronique	Composés halogénés	5 fg/s
Spectromètre de masse	Adaptable pour toute espèce	0,25 à 100 pg
Thermoïonique	Composés azotés et phosphorés	1 pg N/s 0,1 pg P/s
Conductivité électrolytique (Hall)	Composés halogénés, sulfurés ou azotés	0,5 pg Cl/s 2 pg S/s 4 pg N/s
Photoïonisation	Composés ionisés par rayonnement UV	2 pg C/s
Transformée de Fourier IR	Composés organiques	0,2 à 40 ng

[2] Voir L. A. Colon et L. J. Baird, dans *Modern Practice of Gas Chromatography*. R. L. Grob et E. F. Barry, éds., 4e éd., *Ch. 6, Hoboken,* NJ : Wiley-Interscience, 2004.

*N.d.tr. : en anglais : *Flame Ionization Detector (FID).*

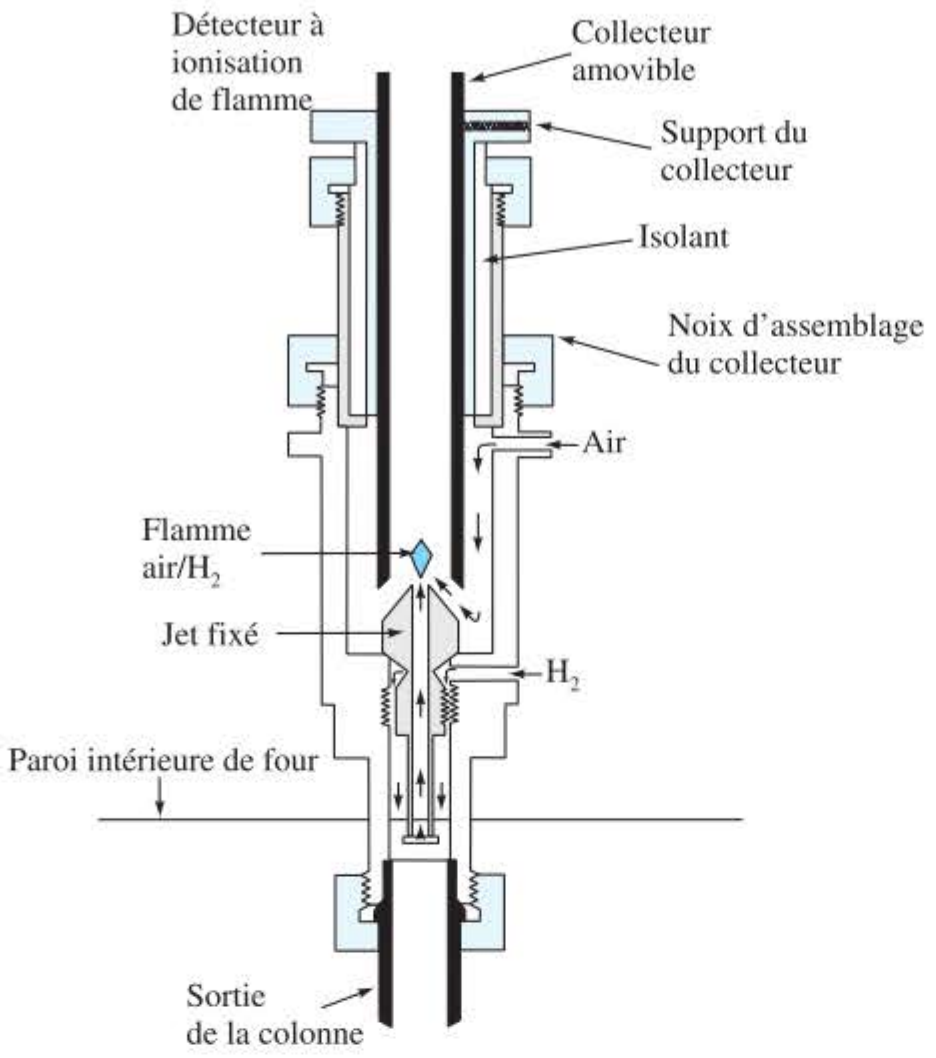


Figure 32-9 Détecteur à ionisation de flamme. (Document de Agilent Technologies.)

L'ionisation des composés du carbone dans une flamme est un processus mal compris, bien qu'on ait observé que le nombre d'ions produits est approximativement proportionnel au nombre d'atomes de carbone **méthyléniques** présents dans la flamme. Puisque le détecteur à ionisation de flamme répond au nombre d'atomes de carbone formés par unité de temps, c'est un dispositif **sensible à la masse** plutôt qu'à la concentration. L'avantage de ce détecteur est donc que les variations de débit de la phase mobile ont peu d'influence sur la réponse.

Les groupements fonctionnels carbonyle, alcool, halogénure et amine produisent moins d'ions dans la flamme, voire aucun. De plus, le détecteur est insensible aux gaz incombustibles tels que H_2O, CO_2, SO_2 et NO_x. Le détecteur à ionisation de flamme est ainsi le détecteur d'utilisation générale le plus utilisé pour l'analyse de la plupart des échantillons organiques, y compris ceux qui sont contaminés par de l'eau et des oxydes d'azote et de soufre.

Le détecteur à ionisation de flamme a une sensibilité élevée ($\approx 10^{-13}$ g/s), un domaine étendu de réponse linéaire ($\approx 10^7$) et un minimum de bruit. Il est robuste et d'emploi aisé. Ses inconvénients : il détruit l'échantillon au cours de l'étape de combustion et nécessite plus de gaz et de contrôles.

Détecteurs à conductivité thermique

Le **détecteur à conductivité thermique**, ou **catharomètre**,* fut l'un des premiers détecteurs employés en chromatographie gazeuse, et est toujours largement utilisé. Cet appareil est constitué d'une source chauffée électriquement, dont la température à courant constant dépend de la conductivité thermique du gaz environnant. L'élément chauffé peut être un filament de platine, d'or ou de tungstène, ou aussi un petit thermistor. La **figure 32-10a** montre une vue en coupe d'un des éléments sensibles d'un détecteur.

On utilise souvent quatre éléments de résistance thermosensibles, dont une **paire de référence** située avant la chambre d'injection de l'échantillon et une **paire de mesure** immédiatement après la colonne. Le flux gazeux peut également être divisé. Les détecteurs sont incorporés dans les deux bras d'un simple pont de Wheatstone, comme le montre la **figure 32-10b**, pour que la conductivité thermique du gaz vecteur s'annule. De plus, les effets des fluctuations de température, de pression et du courant électrique sont minimisés. Il existe également des appareils à un seul filament modulé.

*N.d.tr. : signifie littéralement « mesure de pureté ».

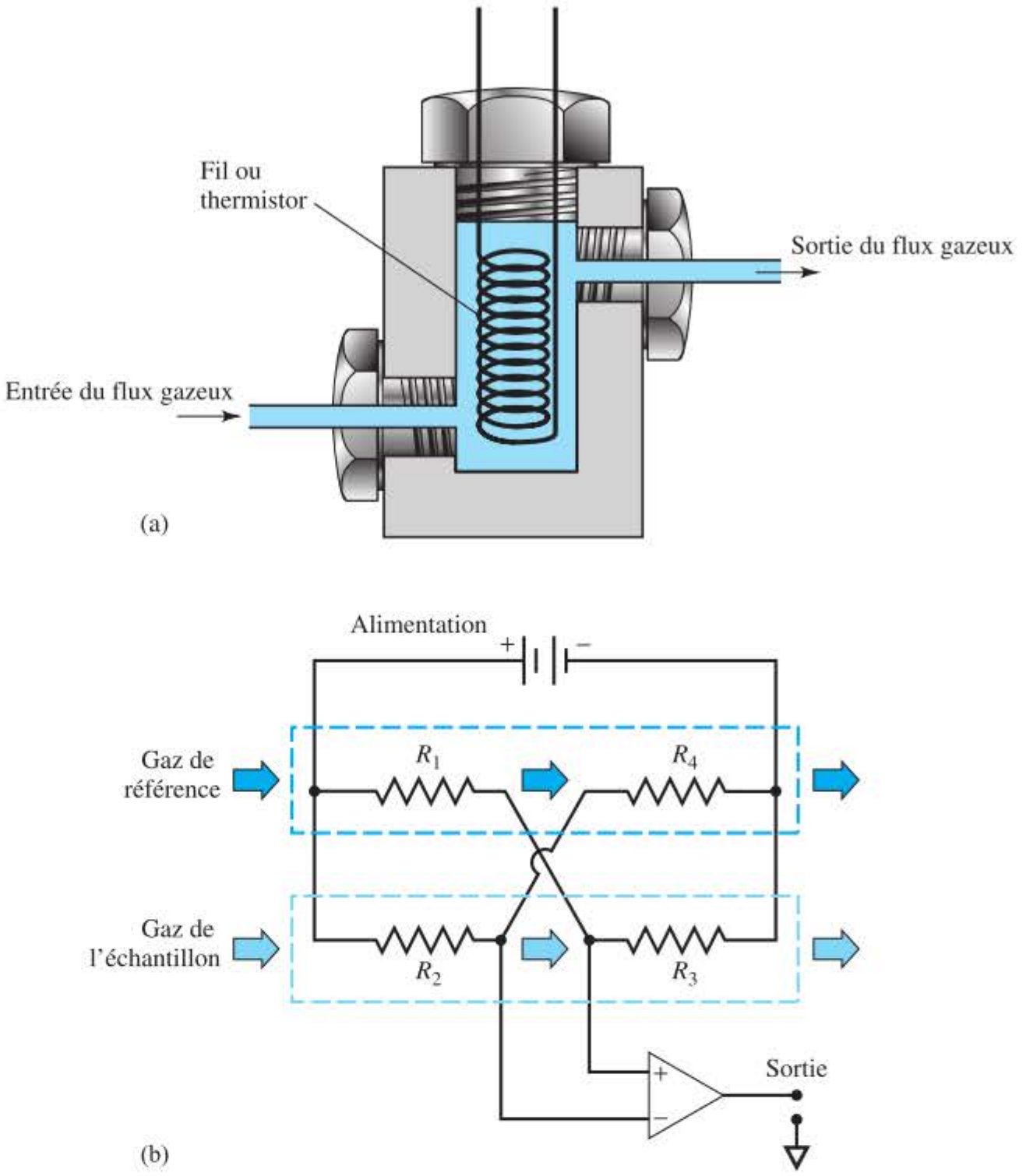


Figure 32-10 Schéma de (a) une cellule de détecteur à conductivité thermique et (b) un agencement de deux cellules de détecteur d'échantillon (R_2 et R_3) et deux cellules de détecteur d'étalon (R_1 et R_4). (Reproduit d'après F. Rastrelloa, P. Placidi, A. Scorzonia, E. Cozzanib, M. Messanib, I. Elmib, S. Zampollib, et G. C. Cardinali, *Sensors and Actuators A*, **2012**, *178*, 49, **DOI** : 10.1016/j.sna.2012.02.008. Copyright (2012), avec autorisation de Elsevier.)

Les conductivités thermiques de l'hydrogène et de l'hélium sont environ 6 à 10 fois plus grandes que celles de la plupart des composés organiques. Dès lors, la présence de molécules organiques, même en faible quantité, entraîne une diminution relativement importante de la conductivité thermique de l'effluent de la colonne, dont résulte une élévation notable de la température du détecteur. La détection par conductivité thermique est moins satisfaisante avec des gaz vecteurs dont les conductivités sont très proches de celles de la plupart des constituants des échantillons.

Les avantages d'un détecteur à conductivité thermique sont sa simplicité, son grand domaine dynamique linéaire (environ 5 puissances de 10), sa réponse générale aux espèces organiques et inorganiques, et son caractère non destructif qui permet de collecter les solutés après leur détection. La principale limitation du détecteur à conductivité thermique est sa sensibilité relativement faible ($\approx 10^8$ g/s soluté/mL de gaz porteur). D'autres détecteurs dépassent cette sensibilité d'un facteur 10^4 à 10^7. Les faibles sensibilités des détecteurs à conductivité thermique excluent leur utilisation avec les colonnes capillaires où les quantités d'échantillon sont très petites.

Détecteurs à capture d'électrons

Le détecteur à capture d'électrons est devenu l'un des détecteurs les plus largement utilisés pour les échantillons environnementaux parce qu'il répond sélectivement aux composés organiques halogénés, comme les pesticides et les biphényles polychlorés. Dans ce détecteur, l'échantillon élué d'une colonne passe sur un émetteur radioactif β, habituellement du ^{63}Ni. Un électron de l'émetteur cause l'ionisation du gaz porteur (souvent de l'azote) et la production d'une salve d'électrons. En l'absence d'espèce organique, il passe entre deux électrodes un courant constant qui résulte de ce processus

d'ionisation. Toutefois, le courant décroît fortement en présence de molécules organiques contenant des groupements fonctionnels électronégatifs qui peuvent capter des électrons. On détecte avec une grande sensibilité des composés tels que des halogénures, des peroxydes, des quinones et des groupements nitro. Ce détecteur est insensible aux amines, aux alcools et aux hydrocarbures.

Les détecteurs à capture d'électrons sont très sensibles et présentent l'avantage de ne pas altérer l'échantillon de manière significative (contrairement au détecteur à ionisation de flamme qui consomme l'échantillon). Cependant, la réponse linéaire du détecteur est limitée à environ deux puissances de dix.

Détecteurs à spectrométrie de masse

Le spectromètre de masse est un des détecteurs les plus puissants pour la chromatographie gazeuse. On appelle ***GC-MS*** (*Gas Chromatography-Mass Spectrometry*) la combinaison de la chromatographie gazeuse et de la spectrométrie de masse.[3] Comme on en discute dans le chapitre 29, un spectromètre de masse mesure le rapport masse sur charge (m/z) des ions qui ont été produits à partir de l'échantillon. Comme la plupart des ions produits sont porteurs d'une seule charge ($z = 1$), les analystes parlent souvent de mesure de masse des ions alors qu'il s'agit réellement de mesure du rapport masse-sur-charge.

Actuellement, plus de 50 sociétés d'appareillage offrent des équipements *GC-MS*. La vitesse d'écoulement à partir des colonnes capillaires est généralement assez faible pour que la sortie de la colonne soit branchée directement sur la chambre d'ionisation du spectromètre de masse. On a vu sur la figure 29-8 le schéma d'un système *GC-MS*. Avant l'arrivée des colonnes capillaires, quand on utilisait des colonnes remplies, il fallait réduire au maximum le grand volume de gaz porteur élué de la chromatographie gazeuse. À cette fin, on a utilisé des séparateurs à réaction, à membrane et à effusion. Dans les appareils de *GC-MS* actuels, on n'utilise que des colonnes capillaires et on n'a plus besoin de ces techniques.

Les sources d'ionisation les plus courantes en *GC-MS* sont l'impact électronique et l'ionisation chimique. Les analyseurs de masse les plus communs sont des analyseurs quadripolaires et à piégeage d'ions. On décrit aussi les sources et les analyseurs pour la spectrométrie de masse dans le chapitre 29.

En *GC-MS*, le spectromètre de masse balaie les masses de manière répétitive pendant une expérience chromatographique. Par exemple, si la chromatographie dure 10 minutes et que l'on effectue un balayage à chaque seconde, on enregistre 600 spectres de masse. On a besoin d'un ordinateur pour traiter le grand nombre de données récoltées. Les données peuvent être analysées de plusieurs manières différentes. D'abord, les abondances ioniques de chaque spectre peuvent être sommées et portées en fonction du temps pour donner un **chromatogramme du courant ionique total** qui est semblable à un chromatogramme conventionnel. On peut aussi afficher le spectre de masse à un moment particulier pendant la chromatographie pour identifier l'espèce qui est éluée à ce moment. Enfin, on peut choisir une seule valeur de m/z et la contrôler pendant toute l'expérience de chromatographie, technique appelée **suivi d'ions sélectionnés**. Les spectres de masse des ions choisis pendant une expérience de chromatographie sont des **chromatogrammes de masse**.

Les appareils de *GC-MS* ont été utilisés pour l'identification de milliers de composés qui sont présents dans les systèmes naturels et biologiques. La **figure 32-11** montre un exemple d'une application de *GC-MS*. La partie (a) montre le chromatogramme du courant ionique total d'une extraction au méthanol d'un échantillon de termite. Dans la partie (b), le chromatogramme d'ion sélectionné est celui de l'ion dont m/z vaut 168. Pour effectuer l'identification, on a pris le spectre de masse complet de l'espèce éluée à 10,46 min, que l'on montre en (c), ce qui permet d'identifier le composé, le β-carboline norharmane, un alcaloïde.

---

[3] Voir O. D. Sparkman, Z. E. Penton et F. G. Kitson, *Gas Chromatography and Mass Spectrometry*, 2e éd., Amsterdam : Elsevier, 2011 ; M. C. McMaster, *GC/MS: A Practical User's Guide*, 2e éd.,. New York : Wiley, 2008.

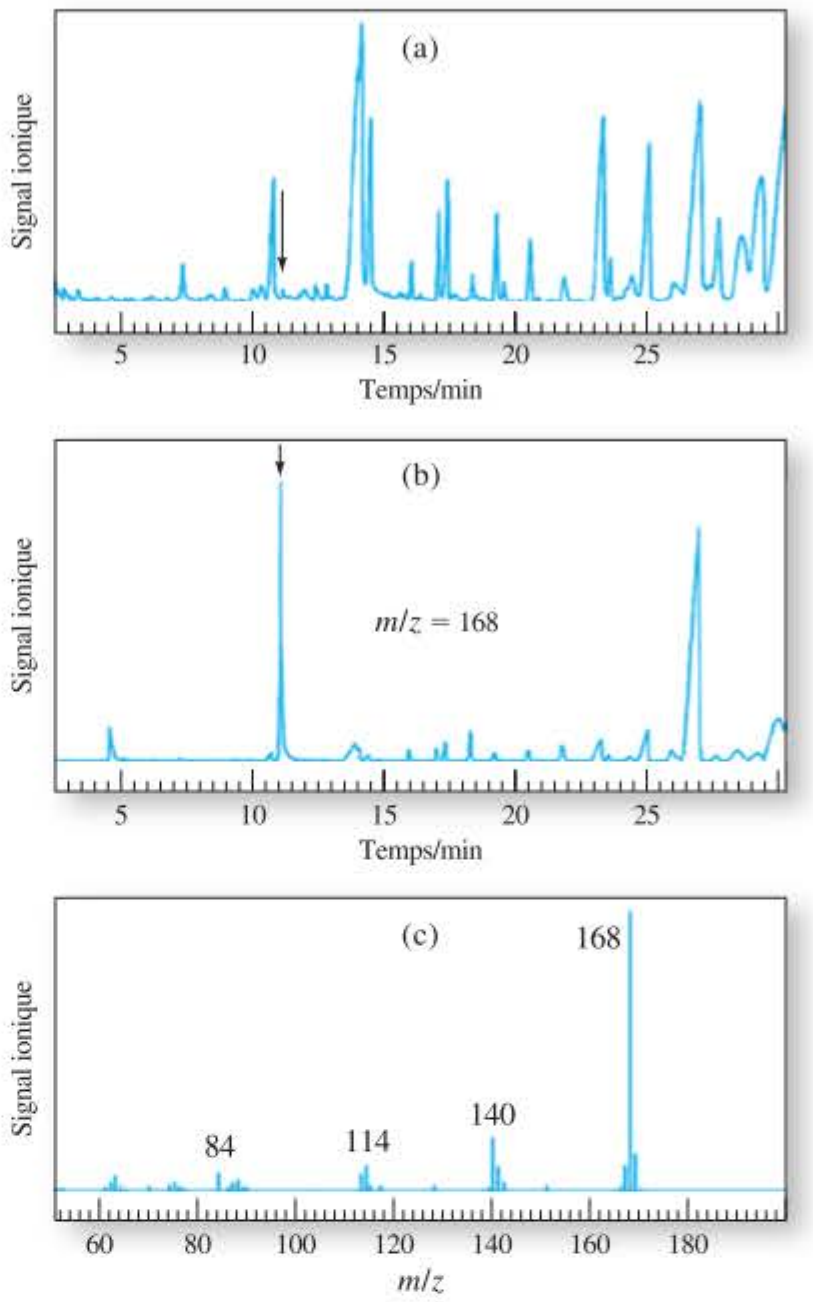


Figure 32-11 Application de *GC-MS*. En (a), chromatogramme du courant ionique total d'une extrait de termite. En (b), on a sélectionné l'ion dont m/z vaut 168 pendant le chromatogramme. En (c), on présente le spectre de masse complet de l'espèce éluée à $t = 10{,}46$ min, ce qui permet d'identifier le β-carboline norharmane, un important alcaloïde. D'après S. Ikatura, S. Kawabata, H. Tanaka et A. Enoki, *J. Insect Sci.*, 2008, *8* : 13.

La spectrométrie de masse permet également d'obtenir des informations sur des composés incomplètement séparés. Ainsi, le spectre de masse du front diffus d'un pic de *GC* peut différer de celui de la traînée si plusieurs composés sont élués simultanément. Avec la spectrométrie de masse, on peut non seulement déterminer qu'un pic est dû à plus d'un composé, mais aussi identifier les espèces non résolues. La *GC* a aussi été couplée aux spectromètres de masse en tandem et aux spectromètres de masse à transformée de Fourier pour donner des systèmes *GC-MS-MS* et *GC-MS*^{n} qui sont des outils très puissants pour identifier les composants des mélanges.

Autres types de détecteurs de GC

D'autres détecteurs importants en chromatographie gazeuse comprennent le détecteur thermionique, le détecteur à conductivité électrolytique ou détecteur de Hall, et le détecteur par photoionisation. La structure du détecteur thermionique est semblable à celle du détecteur à ionisation de flamme. Avec le détecteur thermionique, les composés qui contiennent du phosphore et de l'azote produisent une augmentation du courant dans une flamme dans laquelle on a vaporisé un sel de métal alcalin. Ce détecteur est largement utilisé pour les pesticides organophosphorés et les composés pharmaceutiques.

Dans le détecteur à conductivité électrolytique, on mélange les composés contenant des halogènes, du soufre ou de l'azote avec un gaz réactif dans un petit tube à réaction. On dissout ensuite les produits dans un liquide pour former une solution conductrice et on mesure la variation de conductivité qui résulte de la présence de composés actifs. Dans le détecteur par photoionisation, les molécules sont irradiées par un rayonnement ultraviolet. Les ions et les électrons produits sont ensuite collectés par une paire d'électrodes polarisées et le courant résultant est mesuré. Ce détecteur est souvent utilisé pour les molécules aromatiques et autres qui sont facilement photoionisées.

La chromatographie gazeuse est souvent combinée avec des techniques sélectives de spectroscopie et d'électrochimie. On a vu la *GC-MS*, mais la chromatographie gazeuse

peut aussi être combinée avec plusieurs autres techniques comme la spectroscopie infrarouge et la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire, pour fournir aux chimistes des outils puissants pour identifier les constituants de mélanges complexes. Ces techniques combinées sont parfois appelées des **méthodes couplées**.[4]

Les **méthodes couplées** (en anglais : *hyphenated* de *hyphen* = trait d'union) combinent le pouvoir séparateur de la chromatographie avec le potentiel de détection qualitative et quantitative des méthodes spectrales.

Dans les premières méthodes couplées, on récoltait les éluats des colonnes chromatographiques sous forme de fractions séparées dans un piège réfrigéré, et on utilisait un détecteur non sélectif et non destructeur pour indiquer leur apparition. La composition de chaque fraction était ensuite étudiée par résonance magnétique nucléaire, spectroscopie infrarouge ou spectrométrie de masse, ou par des mesures électroanalytiques. Les très faibles quantités (habituellement de l'ordre de la micromole) de soluté contenues dans les fractions constituaient une limitation importante à cette approche.

La plupart des méthodes couplées actuelles contrôlent l'effluent de la colonne chromatographique en continu par des méthodes spectroscopiques. La combinaison de deux techniques basées sur des principes différents permet d'obtenir une sélectivité remarquable.

32B COLONNES DE CHROMATOGRAPHIE GAZEUSE ET PHASES STATIONNAIRES

Au début des années 1950, les études relatives à la chromatographie gaz-liquide s'effectuaient sur des colonnes remplies dans lesquelles la phase stationnaire était constituée d'un film mince de liquide adsorbé sur la surface d'un support solide inerte et finement divisé. D'après des études théoriques menées à cette époque, des colonnes non remplies ayant des diamètres intérieurs de quelques dixièmes de millimètres pouvaient permettre des séparations supérieures aux colonnes remplies, tant du point de vue de la vitesse que de l'efficacité de la colonne.[5] Dans ces **colonnes capillaires**, la phase stationnaire était un film de liquide de quelques dixièmes de micromètres d'épaisseur qui tapissait uniformément l'intérieur d'un capillaire. À la fin des années 1950, on a fabriqué ces **colonnes tubulaires ouvertes**, et les performances prévues ont été confirmées expérimentalement dans plusieurs laboratoires qui ont construit des colonnes d'au moins 300 000 plateaux.[6]

Malgré ces performances spectaculaires, l'usage des colonnes capillaires ne s'est répandu que plus de vingt ans après leur invention. Les causes de ce retard sont multiples, notamment le faible volume d'échantillon, la fragilité des colonnes, les problèmes mécaniques associés à l'injection de l'échantillon et au raccord de la colonne au détecteur, la difficulté d'assurer un dépôt reproductible sur les parois, la brève durée de vie des colonnes mal préparées, leur tendance à se boucher, et le dépôt de brevets qui a limité leur développement commercial à un seul fabricant (le brevet original a expiré en 1977). Le développement le plus significatif en CG capillaire se produisit en 1979 avec l'introduction des capillaires en silice fondue. Depuis lors, on a développé une liste impressionnante de colonnes capillaires disponibles sur le marché. Il en est résulté que la majorité des applications apparues au cours des dernières années utilisent des colonnes capillaires.[7]

---

[4] Pour une revue des méthodes couplées, voir C. L. Wilkins, *Science*, **1983,** *222*, 251, **DOI** : 10.1126/science.6353577 ; C. L. Wilkins, *Anal. Chem.*, **1989**, *59*, 571A, **DOI** : 10.1021/ac.00135a001.

[5] Pour une discussion approfondie de la technologie des colonnes remplies et capillaires, voir E. F. Barry et R. L. Grob, *Columns for Gas Chromatography*, Hoboken, NJ : Wiley-Interscience, 2007.

[6] En 1987, la *Chrompack International Corporation* des Pays-Bas a établi un record du monde de longueur et du nombre de plateaux théoriques pour une colonne capillaire, comme en atteste le *Guiness Book of World Records*. C'était une colonne en silice fondue tirée d'une seule pièce qui avait un diamètre intérieur de 0,32 mm et une longueur de 2100 m. Ses parois internes étaient tapissées d'un film de 0,1 µm de polydiméthyl siloxane. Un tronçon de 1300 m de cette colonne contenait plus de 2 millions de plateaux.

[7] Pour plus d'informations sur les colonnes capillaires, voir E. F. Barry, dans *Modern Practice of Gas Chromatography*, R. L. Grob et E. F. Barry, éds., 4e éd.,.ch. 3, *New York* : Wiley-Interscience, 2004.

32B-1 Les colonnes capillaires

Les colonnes capillaires sont aussi appelées colonnes tubulaires ouvertes à cause du trajet libre à travers elles. Elles sont de deux types selon la phase stationnaire qui tapisse leur paroi interne, soit sous forme d'un film (**WCOT**),* soit sous forme de fines particules poreuses adhérentes (**SCOT**)*.[8] Les colonnes WCOT sont des tubes capillaires couverts d'une couche mince de phase stationnaire liquide. Dans les colonnes SCOT, la surface interne du capillaire est tapissée d'un film mince (≈ 30 µm) d'un matériau support, comme de la terre de diatomées, sur lequel est adsorbée une phase stationnaire liquide. Ce type de colonne contient plusieurs fois plus de phase stationnaire qu'une colonne WCOT et peut donc admettre un plus grand volume d'échantillon. En général, l'efficacité d'une colonne SCOT est inférieure à celle d'une colonne WCOT, mais nettement supérieure à celle d'une colonne remplie.

Les premières colonnes WCOT étaient en acier inoxydable, en aluminium, en cuivre ou en plastique. Ensuite, on a utilisé un verre alcalin ou borosilicaté, traité par de l'acide chlorhydrique gazeux, une solution concentrée d'acide chlorhydrique ou de l'hydrogénofluorure de potassium, afin d'obtenir une surface inerte dont la rugosité améliore l'adhérence de la phase stationnaire.

Les **colonnes capillaires en silice fondue (colonnes FSOT)** sont actuellement les colonnes de CG les plus utilisées.

Les colonnes capillaires en silice fondue (**FSOT**)* sont fabriquées à partir de silice spécialement purifiée contenant des quantités minimes d'oxydes métalliques. Leurs parois sont beaucoup plus minces que celles des capillaires en verre. Elles sont renforcées par une gaine en polyimide qui est appliquée pendant l'étirage du capillaire. Les colonnes ainsi obtenues sont très flexibles et peuvent être enroulées en spirales d'une dizaine de cm de diamètre. La figure 32-7 montre une photo de colonne FSOT. Ces colonnes, disponibles sur le marché, présentent plusieurs avantages importants sur les colonnes en verre, comme la résistance mécanique, une réactivité beaucoup plus faible que les constituants de l'échantillon et la flexibilité. Dans la plupart des applications, elles ont remplacé les anciennes colonnes WCOT en verre.

Les colonnes FSOT de diamètres intérieurs de 0,32 et 0,25 mm sont très utilisées. On vend également des colonnes qui ont une meilleure résolution, avec des diamètres de 0,20 et 0,15 mm. Ces colonnes sont plus difficiles à utiliser et nécessitent des systèmes d'injection et de détection plus sophistiqués. Ainsi, il faut employer un injecteur diviseur afin de réduire le volume d'échantillon injecté sur la colonne, et un système de détection plus sensible doté d'un temps de réponse plus court.

On trouve sur le marché des capillaires de 530 µm de diamètre intérieur, parfois appelés **colonnes mégabores**,** qui permettent d'utiliser des volumes d'échantillon semblables à ceux qu'autorisent les colonnes remplies. Les performances des colonnes mégabores ne sont pas aussi bonnes que celles des colonnes de plus petit diamètre, mais elles sont nettement supérieures à celles des colonnes remplies.

Le **tableau 32-2** compare les caractéristiques des colonnes FSOT à celles des colonnes WCOT, SCOT et remplies.

32B-2 Les colonnes remplies

Les colonnes remplies actuelles sont des tubes en verre ou en métal qui ont généralement 2 à 3 m de long et 2 à 4 mm de diamètre intérieur. On y tasse un matériau de garnissage, ou support solide, finement et uniformément divisé, préalablement recouvert d'une couche mince (0,05 à 1 µm) de la phase stationnaire liquide. Les tubes sont enroulés en spirales d'environ 15 cm de diamètre afin de n'occuper qu'un volume restreint dans le four thermostatique.

---

*N.d.tr. : WCOT = *Wall Coated Open Tubular* ; SCOT = *Support Coated Open Tubular* ; FSOT = *Fused-Silica Open Tubular*.

[8]Pour une description détaillée des colonnes capillaires, voir M. L. Lee, F. J. Yang et K. D. Bartle, *Open Tubular Column Gas Chromatography: Theory and Practice*. New York : Wiley, 1984.

**N.d.tr. : signifie littéralement « gros calibre ».

TABLEAU 32-2

Propriétés et caractéristiques de colonnes de chromatographie gazeuse

	Type de colonne			
	FSOT*	WCOT†	SCOT‡	Remplie
Longueur/m	10–100	10–100	10–100	1–6
Diamètre intérieur/mm	0,1–0,3	0,25–0,75	0,5	2–4
Efficacité, plateaux/m	2000–4000	1000–4000	600–1200	500–1000
Taille de l'échantillon/ng	10–75	10–1000	10–1000	$10–10^6$
Pression relative	faible	faible	faible	élevée
Vitesse relative	rapide	rapide	rapide	lente
Flexibilité mécanique	oui	non	non	non
Inertie chimique	la meilleure	→	→	la moins bonne

* *Fused-Silica Open Tubular column.*
† *Wall-Coated Open Tubular column.*
‡ *Support-Coated Open Tubular column* (appelée aussi *Porous-Layer Open Tubular* ou *PLOT*).

Matériaux de support solide

Dans une colonne remplie, le remplissage, ou support solide, sert à fixer la phase stationnaire liquide pour que son aire de contact avec la phase mobile soit la plus grande possible. Le support idéal est constitué de petites particules sphériques uniformes qui ont une bonne résistance mécanique et une surface spécifique d'au moins 1 m^2/g. De plus, le matériau doit rester inerte à température élevée et être uniformément mouillé par la phase liquide. On ne dispose actuellement d'aucune substance qui remplisse parfaitement toutes ces conditions.

Les premiers remplissages pour la CG, toujours les plus utilisés, sont préparés à partir d'un matériau naturel, la terre de diatomées, qui est constituée des squelettes siliceux de milliers d'espèces d'algues unicellulaires qui peuplaient jadis les lacs et les mers (voir **figure 32-12**, une photo agrandie de diatomée obtenue par microscopie électronique à balayage). Ces matériaux sont souvent traités chimiquement par du diméthylchlorosilane, ce qui donne une couche superficielle de groupements méthyle. Ce traitement réduit la tendance du remplissage à adsorber les molécules polaires.

BIOPHOTO ASSOCIATES/Getty Images

Figure 32-12 Micrographie d'une diatomée. Agrandissement 5000×.

Granulométrie des supports

Comme le montre la figure 31-16 (page 877), l'efficacité d'une colonne de CG augmente rapidement si le diamètre moyen des grains du support diminue. Cependant, la différence de pression requise pour maintenir un débit acceptable de gaz porteur varie de manière inversement proportionnelle au carré du diamètre particulaire. Cette relation fixe la limite inférieure des dimensions particulaires utilisables en chromatographie gazeuse, car il n'est pas commode d'utiliser des différences de pression supérieures à environ 50 psi. Par conséquent, la granulométrie du support est habituellement de 60 à 80 mesh* (diamètre compris entre 0,25 et 0,18 mm) ou de 80 à 100 mesh (de 0,18 à 0,15 mm).

32B-3 Les phases stationnaires liquides

Les propriétés souhaitables pour la phase liquide immobilisée dans une colonne de chromatographie gaz-liquide sont : (1) *faible tension de vapeur* (idéalement, le point d'ébullition du liquide doit être au moins à 100°C au-dessus de la température maximale d'utilisation de la colonne), (2) *stabilité thermique*, (3) *inertie chimique* et (4) *propriétés de solvant* telles que les valeurs de k et α (voir paragraphe 31E-4) se situent dans le domaine optimal pour les solutés à séparer.

* N.d.tr. : mesure anglo-saxonne correspondant au nombre de mailles des tamis par pouce carré. La finesse des grains est contrôlée par un double tamisage. Par exemple, des granulométries de 200 à 100 mesh correspondent à des particules dont la taille est comprise entre 0,075 et 0,150 mm.

Au cours du développement de la CGL, on a proposé beaucoup de liquides comme phases stationnaires, mais on en utilise couramment moins d'une douzaine. Le choix judicieux de la phase stationnaire, souvent crucial pour la réussite d'une séparation, peut se baser sur des recherches bibliographiques sur internet ou sur les conseils des vendeurs d'équipement chromatographique.

Le temps de rétention d'un soluté sur une colonne dépend de son coefficient de distribution qui dépend lui-même de la nature chimique de la phase stationnaire liquide. Pour séparer les divers constituants d'un échantillon, leurs coefficients de distribution doivent être assez différents pour que la séparation soit nette. En outre, ces coefficients ne doivent être ni très grands, ni très petits, parce que pour les uns, les temps de rétention sont excessifs, et pour les autres, les temps de rétention sont tellement courts que les séparations sont incomplètes.

Pour qu'un analyte ait un temps de séjour raisonnable dans la colonne, il doit présenter une certaine compatibilité (solubilité) avec la phase stationnaire. Ici, le principe « les semblables dissolvent leurs semblables » s'applique, la similitude se rapportant aux polarités du soluté et du liquide immobilisé. La polarité d'une molécule, mesurée par le moment dipolaire, reflète l'effet du champ électrique qui règne au voisinage immédiat d'une molécule. Les phases stationnaires polaires contiennent des groupements fonctionnels tels que —CN, ==CO et —OH. Les phases stationnaires hydrocarbonées et les dialkyl siloxanes sont non polaires, alors que les phases polyester sont très polaires. Les solutés polaires comprennent les alcools, les acides et les amines ; les solutés de polarité moyenne comprennent les éthers, les cétones et les aldéhydes. Les hydrocarbures saturés sont non polaires. En général, la polarité de la phase stationnaire doit correspondre à celle des constituants de l'échantillon. Lorsqu'il y a une bonne correspondance, l'ordre d'élution est déterminé par le point d'ébullition des éluants.

Les polarités des groupements fonctionnels organiques courants sont dans l'ordre croissant : hydrocarbures aliphatiques < oléfines < hydrocarbures aromatiques < halogénures < sulfures < éthers < composés nitro < esters, aldéhydes, cétones < alcools, amines < sulfones < sulfoxydes < amides < acides carboxyliques.

Quelques phases stationnaires très utilisées

Le **tableau 32-3** donne les phases stationnaires les plus utilisées dans les colonnes remplies et capillaires en chromatographie gazeuse, par ordre de polarité croissante. Ces six liquides permettent de séparer valablement plus de 90% des échantillons.

Cinq des liquides du tableau 32-5 sont des polydiméthyl siloxanes qui ont la structure générale.

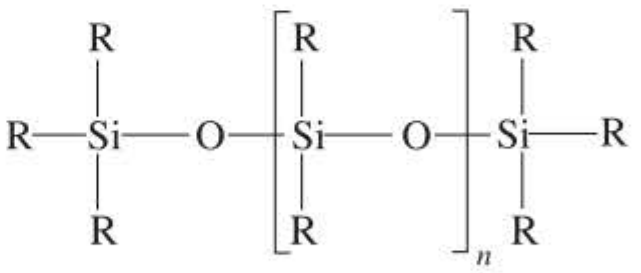


TABLEAU 32-3

Quelques phases stationnaires liquides courantes pour la chromatographie gaz-liquide

Phase stationnaire	Nom commercial	Température maximale/°C	Utilisations courantes
Polydiméthyl siloxane	OV-1, SE-30	350	Phase non polaire en général, hydrocarbures, aromatiques polynucléaires, stéroïdes, PCB
5% polydiméthylphényl siloxane	OV-3, SE-52	350	Esters méthyliques d'acides gras, alcaloïdes, médicaments, composés halogénés
50% polydiméthylphényl siloxane	OV-17	250	Médicaments, stéroïdes, pesticides, glycols
50% polytrifluorodiméthyl-propyl siloxane	OV-210	200	Chloroaromatiques, nitroaromatiques, alkylbenzènes substitués
Polyéthylène glycol	Carbowax 20M	250	Acides libres, alcools, éthers, huiles essentielles, glycols
50% polycyanodiméthyl-propyl siloxane	OV-275	240	Acides gras polyinsaturés, acides de la colophane, acides libres, alcools

Dans le premier, le polydiméthyl siloxane, les groupements —R sont tous des —CH_3, ce qui donne un liquide relativement non polaire. Dans les autres polysiloxanes du tableau, une partie des groupements méthyle sont remplacés par des groupements fonctionnels tels que phényle (—C_6H_5), cyanopropyle (—C_3H_6CN) et trifluoropropyle (—$C_3H_6CF_3$). Les pourcentages indiqués dans le tableau 32-3 donnent la fraction de groupements méthyle remplacés par le groupement indiqué sur le squelette polysiloxane. Ainsi, par exemple, le 5% polydiméthylphényl siloxane a un cycle phényle lié à 5% des atomes de silicium du polymère. Ces substitutions augmentent la polarité des liquides à des degrés divers.

La cinquième entrée du tableau 32-3 est un polyéthylène glycol qui a la structure

$$HO—CH_2—CH_2—(O—CH_2—CH_2)_n—OH$$

Il est très utilisé pour la séparation des espèces polaires.

Phases stationnaires greffées et réticulées

Des firmes commerciales proposent des colonnes dont les phases stationnaires sont greffées et/ou réticulées. Le greffage et la réticulation ont pour but d'augmenter la durée de vie de la phase stationnaire qui peut être rincée à l'aide d'un solvant quand le film a été contaminé. Au cours de leur utilisation, les colonnes non traitées perdent progressivement leur phase stationnaire parce que la colonne perd une petite quantité de liquide immobilisé sur la colonne au cours de l'élution. Ce phénomène s'amplifie lorsqu'on doit rincer la colonne avec un solvant afin de la décontaminer. La liaison chimique et la réticulation s'opposent à ces pertes.

Le greffage consiste à attacher une couche monomoléculaire de la phase stationnaire à la surface de silice de la colonne par une réaction chimique. Pour les colonnes commerciales, la nature de la réaction est un secret de fabrication.

La réticulation s'effectue in situ après que la colonne ait été tapissée d'un des polymères du tableau 32-3. Une méthode de réticulation consiste à incorporer un peroxyde dans le liquide de départ. Lorsque le film est chauffé, la réaction entre les groupements méthyle des chaînes polymériques est initiée par un mécanisme radicalaire. Les molécules de polymère se réticulent ensuite par des liaisons carbone-carbone. Les films résultants sont moins fragiles et ont une stabilité thermique bien meilleure que les films non traités. La réticulation peut aussi être amorcée en exposant les colonnes à un rayonnement gamma.

Épaisseur du film

On trouve des colonnes commerciales avec des phases stationnaires dont l'épaisseur varie entre 0,1 et 5 µm. L'épaisseur du film influence surtout le pouvoir de rétention et la capacité d'une colonne, comme on en discute dans le paragraphe 31E-6. On utilise des films épais pour les analytes très volatils parce que de tels films retiennent les solutés pendant un temps plus long, ce qui améliore la séparation. On emploie des films minces pour séparer des espèces peu volatiles en un temps raisonnable. Pour la plupart des colonnes de 0,25 ou 0,32 mm de diamètre, on recommande une épaisseur de film de 0,25 µm. Avec les colonnes mégabores, on utilise souvent des films de 1 à 1,5 µm. Actuellement, on vend également des colonnes tapissées de films de 8 µm.

32C APPLICATIONS DE LA CHROMATOGRAPHIE GAZ-LIQUIDE

La chromatographie gaz-liquide s'applique aux espèces qui sont suffisamment volatiles et thermiquement stables à des températures allant jusqu'à quelques centaines de degrés Celsius. Énormément de composés possèdent ces qualités. Par conséquent, on a largement appliqué la chromatographie gazeuse à la séparation et au dosage de composés de types très variés. La **figure 32-13** montre quelques chromatogrammes correspondant à ces applications.

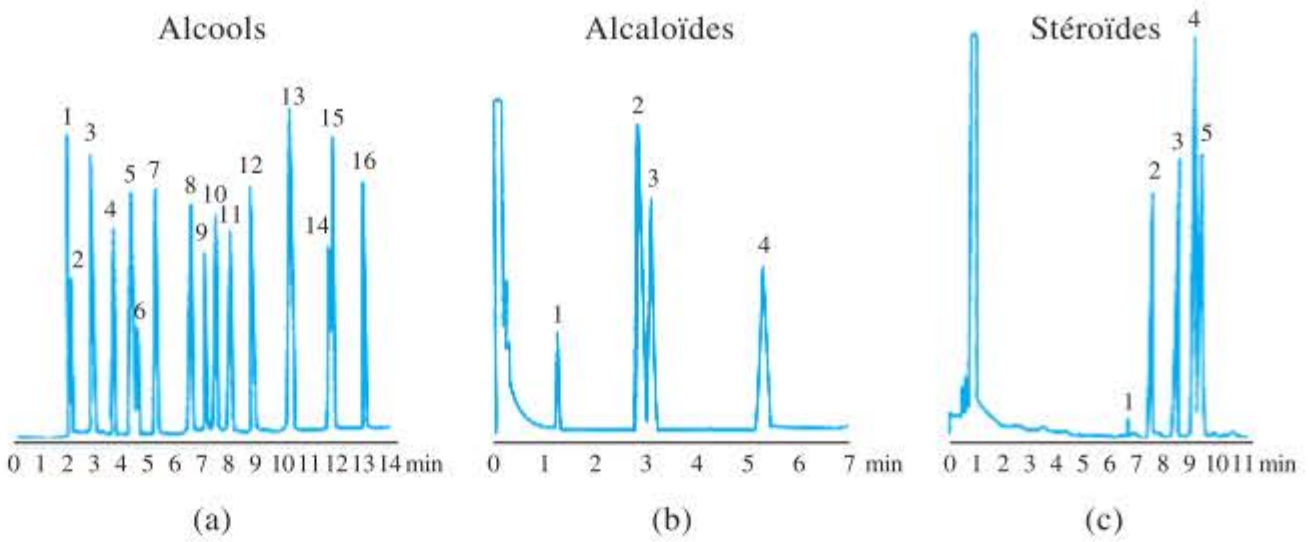


Figure 32-13 Exemples de chromatogrammes sur colonnes capillaires tapissées de (a) polydiméthyl siloxane, (b) 5% polydiméthylphényl siloxane, (c) 50% polydiméthylphényl siloxane, (d) 50% polytrifluorodiméthylpropyl siloxane, (e) polyéthylène glycol, (f) 50% polycyanodiméthylpropyl siloxane. (Document de J & W Scientific.)

32C-1 Analyse qualitative

La chromatographie gazeuse s'utilise largement pour tester la pureté de composés organiques. La présence de contaminants est mise en évidence par l'apparition de pics supplémentaires sur le chromatogramme. Les aires sous ces pics donnent une estimation de l'ampleur de la contamination. Cette technique est également utilisée pour évaluer l'efficacité des techniques de purification.

En théorie, on peut utiliser les valeurs des temps de rétention de CG pour identifier les constituants des mélanges. Toutefois, l'utilisation de ces données est limitée par le nombre de paramètres qui doivent être contrôlés pour obtenir des résultats reproductibles. Néanmoins, la chromatographie gazeuse constitue un excellent moyen de confirmer la présence ou l'absence d'un composé dans un mélange, à condition de disposer d'un étalon fiable de cette substance. Après addition d'une petite quantité de cette substance au mélange, aucun nouveau pic ne peut apparaître dans le chromatogramme et on doit observer le renforcement d'un pic existant. La preuve est particulièrement convaincante si le même effet se retrouve sur des colonnes différentes et à plusieurs températures. D'autre part, comme un chromatogramme ne donne qu'une seule information sur chaque espèce présente dans un mélange (le temps de rétention), l'utilisation de cette technique pour l'analyse qualitative d'échantillons complexes de composition inconnue est limitée. On a largement remédié à cette limitation en couplant directement les colonnes chromatographiques à des spectromètres ultraviolet, infrarouge et à des spectromètres de masse pour obtenir des appareils couplés (voir paragraphe 32A-4). L'encadré 32-1 donne un exemple de l'utilisation d'un spectromètre de masse combiné avec la chromatographie gazeuse pour l'identification des constituants du sang.

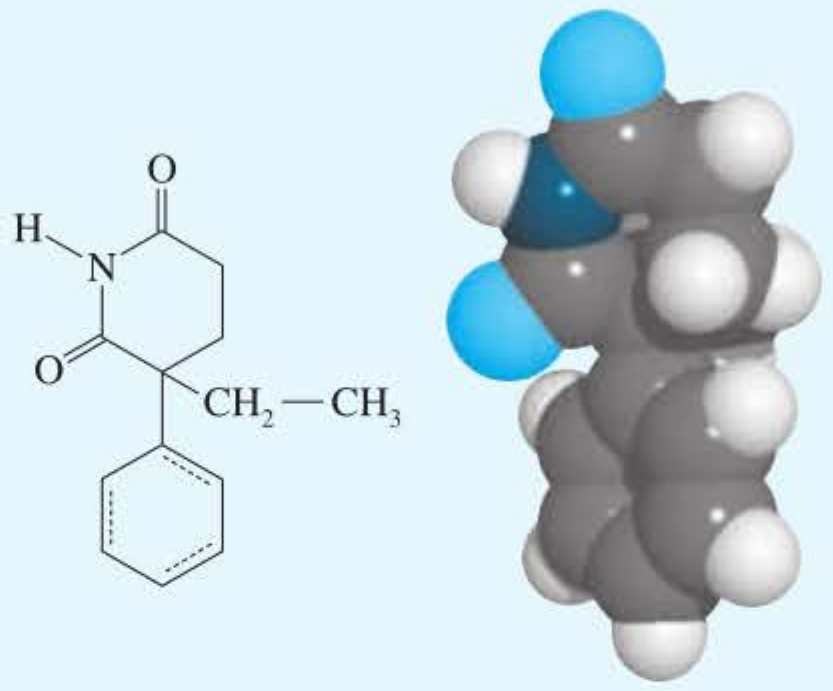
Bien qu'un chromatogramme ne permette pas d'identifier à coup sûr les espèces présentes dans un échantillon, il permet souvent de s'assurer de l'*absence* d'une espèce. En effet, si un échantillon ne donne pas de pic au même temps de rétention qu'un étalon injecté dans les mêmes conditions, c'est la preuve que le composé en question est absent (ou présent à une concentration inférieure à la limite de détection de la méthode).

ENCADRÉ 32-1

Identification des métabolites de médicaments dans le sang par *GC-MS*[9]

On soupçonnait qu'un patient comateux avait pris une overdose d'un médicament qu'on lui avait prescrit, le glutéthimide (Doriden™), parce qu'on en avait trouvé un flacon vide près de lui. On a analysé un extrait de plasma sanguin par chromatographie gazeuse, et on a trouvé deux pics, comme le montre la **figure 32E-1**. Le temps de rétention du pic 1 correspondait au temps de rétention du glutéthimide, mais on ignorait à quel composé correspondait le pic 2. On a envisagé la possibilité que le patient ait absorbé un autre médicament. Toutefois, le temps de rétention du pic 2 dans les conditions utilisées ne correspondait à aucun autre médicament accessible au patient, ni à l'abus d'une drogue connue. C'est pourquoi on a fait appel à la *GC-MS* pour identifier le pic 2 et confirmer l'identité du pic 1 avant de traiter le patient.

L'extrait de plasma a été soumis à l'analyse par *GC-MS*, et le spectre de masse représenté sur la **figure 32E-2a** a confirmé que le pic 1 était dû au glutéthimide. Un pic dans le spectre de masse à un rapport *m/z* de 217 correspond à l'ion moléculaire du glutéthimide, et le spectre de masse est identique à celui d'un échantillon connu de glutéthimide. Cependant, le spectre de masse du pic 2 présente un pic d'ion moléculaire à un rapport *m/z* de 233, comme le montre la **figure 32E-2b**, ce qui diffère de 16 unités de l'ion moléculaire de glutéthimide. Plusieurs autres pics du spectre de masse du pic 2 de chromatographie gazeuse diffèrent de 16 unités de ceux du glutéthimide, ce qui indique l'incorporation d'oxygène dans la molécule de glutéthimide. Ceci a conduit les scientifiques à penser que le pic 2 était dû à un métabolite hydroxy-4 du médicament.



Structure et modèle moléculaire du glutéthimide.

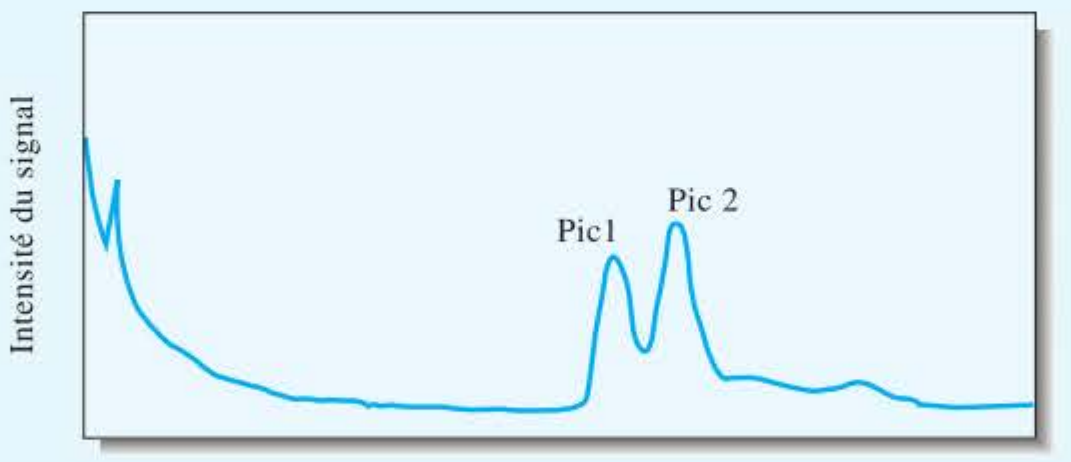


Figure 32E-1 Chromatographie gazeuse d'un extrait de plasma sanguin d'une victime de surdose de médicament. Le pic 1 se trouve au temps de rétention correct du glutéthimide, mais le composé responsable du pic 2 était inconnu jusqu'à ce qu'on fasse une *GC-MS*.

[9] D'après J. T. Watson et O. D. Sparkman, *Introduction to Mass Spectrometry*, 4e éd., New York : Wiley, 2007, p. 29-32.

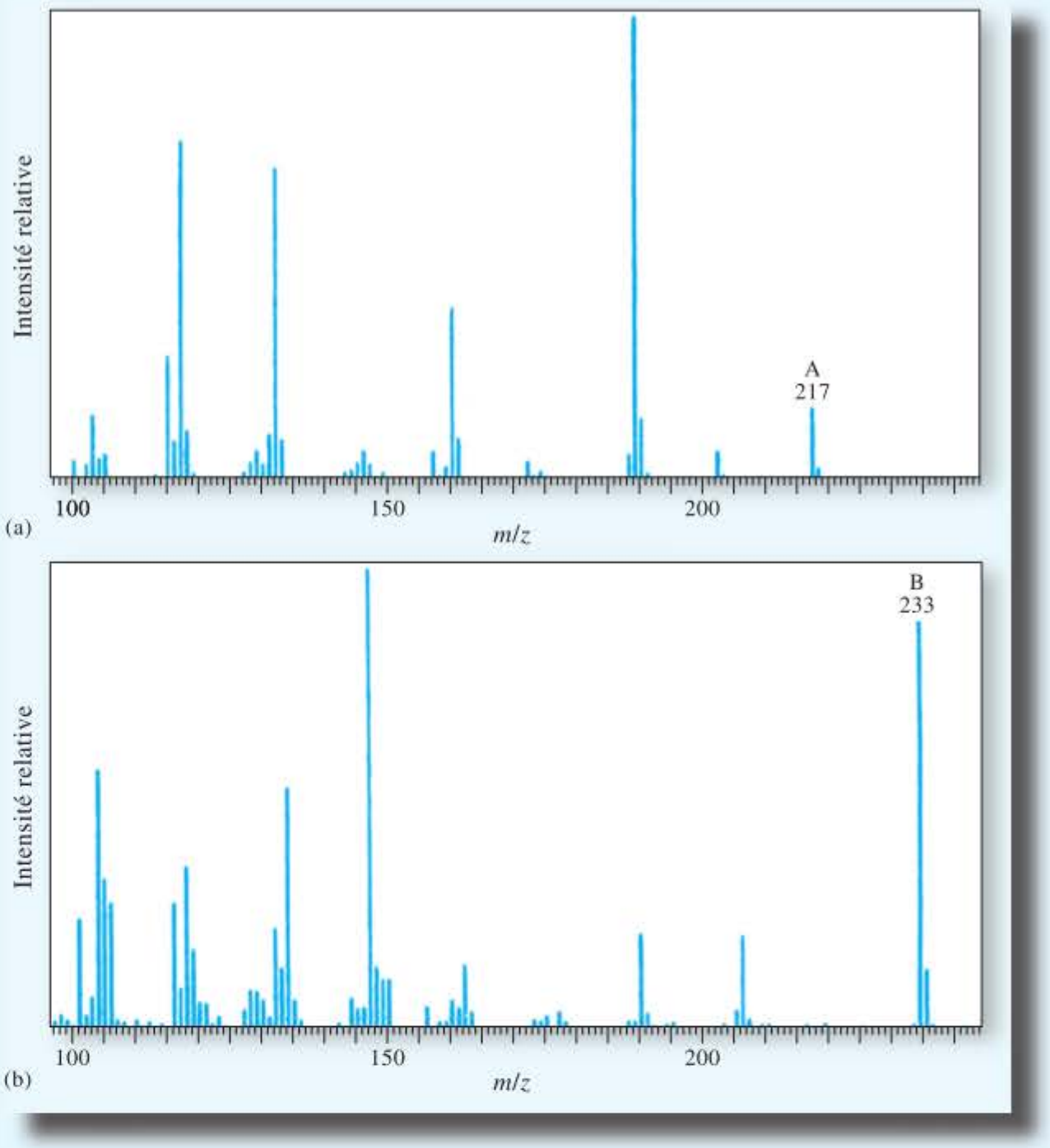
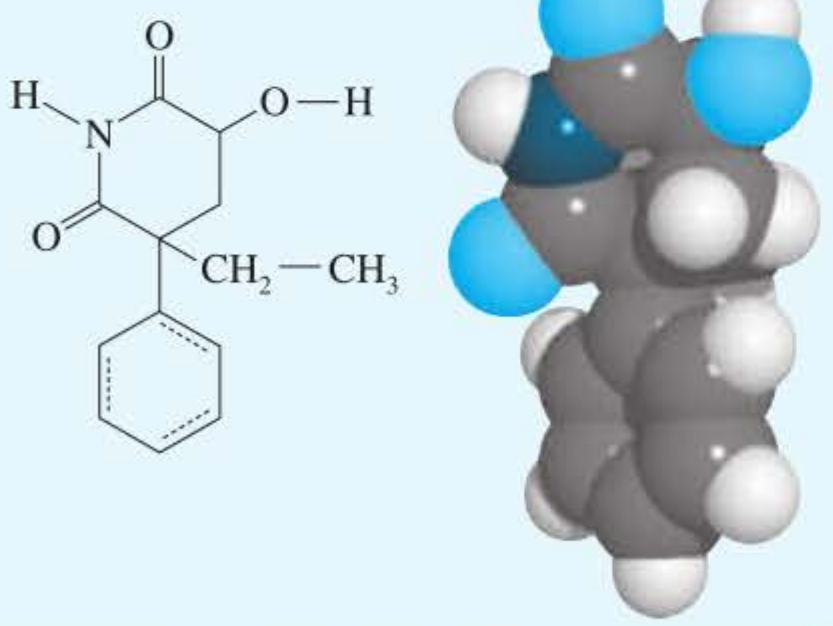


Figure 32E-2 (a) Spectre de masse obtenu pendant l'élution du pic 1 du chromatogramme gazeux de la figure 32E-1. Ce spectre de masse est identique à celui du glutéthimide. (b) Spectre de masse obtenu pendant l'élution du pic 2 du chromatogramme gazeux de la figure 32E-1. Dans les deux cas, on a utilisé l'ionisation par impact électronique dans le spectromètre de masse. Plusieurs ions produits par fragmentation des deux composés sont utilisés pour leur identification. Dans le spectre (a), le pic A à $m/z = 217$ correspond à la masse molaire du glutéthimide et est donc dû à l'ion moléculaire. Le spectre de masse permet donc d'identifier le pic 1 du chromatogramme en tant que glutéthimide. Dans le spectre (b), le pic B apparaît à $m/z = 233$, exactement à 16 unités au-dessus de la masse molaire du glutéthimide. D'autres pics du spectre (b) sont aussi à 16 unités au-dessus de ceux du spectre du glutéthimide. Cette preuve suggère la présence d'un atome d'oxygène supplémentaire dans la molécule, qui correspond au métabolite hydroxy-4 représenté ci-dessous.



Structure et modèle moléculaire du métabolite hydroxy-4.

On a préparé ensuite un dérivé anhydride acétique du composé correspondant au pic 2, et on a trouvé qu'il était identique au dérivé acétate du hydroxy-4-éthyl-2-phényl-2-glutarimide, le métabolite représenté sur la page précédente. On sait que ce métabolite est toxique pour les animaux. Le patient a donc été soumis à une hémodialyse qui a éliminé le métabolite polaire plus rapidement que le médicament d'origine qui est moins polaire. Peu après, le patient a repris conscience.

32C-2 Analyse quantitative

La chromatographie gazeuse doit son énorme croissance notamment à sa rapidité, sa simplicité, son coût relativement faible et l'étendue de son application aux séparations. Toutefois, il est peu probable que son utilisation se soit autant répandue si elle n'avait pu fournir également des informations quantitatives sur les espèces individuelles.

La CG quantitative se base sur la comparaison de la hauteur ou de l'aire du pic d'un analyte avec celle d'un ou de plusieurs étalons. Si les conditions sont soigneusement contrôlées, ces deux paramètres varient linéairement avec la concentration. L'aire du pic est indépendante des effets d'élargissement mentionnés plus tôt. C'est pourquoi, de ce point de vue, l'aire est un paramètre analytique plus satisfaisant que la hauteur du pic. Par contre, la hauteur du pic se mesure plus facilement et, pour les pics étroits, plus exactement. De nombreux appareils récents de chromatographie sont équipés d'intégrateurs électroniques qui fournissent des mesures des aires relatives des pics. Si l'on ne dispose pas de cet équipement, on doit faire une estimation manuelle. Une méthode simple, applicable aux pics symétriques de largeur raisonnable, consiste à multiplier la hauteur du pic par sa largeur à mi-hauteur.

Étalonnage à l'aide de solutions connues

Dans la méthode la plus directe d'analyse quantitative par chromatographie gazeuse, on prépare une série de solutions étalons dont la composition est proche de la solution inconnue (voir paragraphe 8D-2 pour une explication générale de la méthode des étalons externes). À partir des chromatogrammes des étalons, on établit un graphique des hauteurs ou des aires des pics en fonction de la concentration pour obtenir une courbe de travail. On doit obtenir ainsi une droite qui passe par l'origine ; les analyses quantitatives sont basées sur ce graphique. Il faut répéter fréquemment l'étalonnage pour obtenir la meilleure exactitude.

Méthode de l'étalon interne

La meilleure précision en chromatographie gazeuse quantitative s'obtient en utilisant des étalons internes, car on minimise les incertitudes introduites par l'injection de l'échantillon, la vitesse d'écoulement et les variations d'état de la colonne. Dans cette méthode, une quantité soigneusement mesurée d'un étalon interne est introduite dans chaque étalon et dans chaque échantillon (voir paragraphe 8D-3), et le rapport de l'aire (ou la hauteur) du pic de l'analyte à l'aire (ou la hauteur) du pic de l'étalon interne constitue le paramètre analytique (voir exemple 32-1). Pour que cette méthode fournisse de bons résultats, il faut que le pic de l'étalon interne soit bien séparé des pics de tous les autres constituants présents dans l'échantillon, tout en étant proche du pic de l'analyte. Évidemment, l'étalon interne doit être absent de l'échantillon à analyser. Avec un étalon interne approprié, on peut obtenir des précisions relatives de 0,5% à 1%.

EXEMPLE 32-1

Les pics de chromatographie gazeuse peuvent être influencés par divers facteurs instrumentaux. On peut souvent corriger les variations de ces facteurs en utilisant la méthode de l'étalon interne : on ajoute la même quantité d'étalon interne à des mélanges qui contiennent des quantités connues d'analyte et aux échantillons de concentration inconnue en analyte. On calcule ensuite le rapport de la hauteur (ou de l'aire) du pic de l'analyte à celle de l'étalon interne.

On a obtenu les données du tableau au cours du dosage d'un hydrocarbure en C_7 à l'aide d'un composé proche ajouté comme étalon interne à chaque étalon et à l'inconnu.

Pourcentage d'analyte	Hauteur de pic d'analyte	Hauteur de pic d'étalon interne
0,05	18,8	50,0
0,10	48,1	64,1
0,15	63,4	55,1
0,20	63,2	42,7
0,25	93,6	53,8
Inconnu	58,9	49,4

Construisez une feuille de calcul pour déterminer le rapport de hauteur de pic de l'analyte à l'étalon interne et portez-le en fonction de la concentration de l'analyte. Calculez la concentration de l'inconnu et son écart-type.

Solution

La **figure 32-14** montre la feuille de calcul. Comme on le voit, les données sont entrées dans les colonnes A à C. Dans les cellules D4 à D9, on calcule le rapport de hauteur de pic par la formule donnée dans la cellule A22 de la documentation. La figure montre aussi un graphique de la courbe d'étalonnage. La statistique de régression linéaire est calculée dans les cellules B11 à B20 en utilisant la méthode décrite dans le paragraphe 8D-2. On effectue le calcul statistique à l'aide des formules des cellules A23 à A31 de la documentation. On trouve que le pourcentage d'analyte dans l'inconnu vaut 0,163 ± 0,008.

	A	B	C	D	E	F	G
1	**Chromatographie gazeuse quantitative utilisant une méthode d'étalon interne**						
2	Pourcentage	Hauteur de pic	Hauteur de pic	Rapport de hauteur de pic			
3	d'analyte	d'analyte	d'étalon interne	analyte/étalon interne			
4	0,050	18,8	50,0	0,38			
5	0,100	48,1	64,1	0,75			
6	0,150	63,4	55,1	1,15			
7	0,200	63,2	42,7	1,48			
8	0,250	93,6	53,8	1,74			
9	Inconnu	58,9	49,4	1,19			
10	**Équation de régression**						
11	Pente	6,916000					
12	Ordonnée à l'origine	0,061800					
13	Concentration de l'inconnu	0,163129					
14	**Analyse d'erreur**						
15	Erreur-type sur *y*	0,049653					
16	*N*	5					
17	*S*xx	0,025					
18	*y* moyen (rapport moyen)	1,10					
19	*M*	1					
20	Écart-type sur *c*	0,00789					
21	**Documentation de la feuille de calcul**						
22	Cellule D4=B4/C4						
23	Cellule B11= PENTE(D4:D8;A4:A8)						
24	Cellule B12= ORDONNEE.ORIGINE(D4:D8;A4:A8)						
25	Cellule B13=(D9-B12)/B11						
26	Cellule B15=ERREUR.TYPE.XY(D4:D8;A4:A8)						
27	Cellule B16 =NB(A4:A8)						
28	Cellule B17=B16*VAR.P(A4:A8)						
29	Cellule B18=MOYENNE(D4:D8)						
30	Cellule B19 = introduisez le nombre d'essais						
31	Cellule B20=B15/B11*RACINE(1/B19+1/B16+((D9-B18)^2)/((B11^2)*B17))						

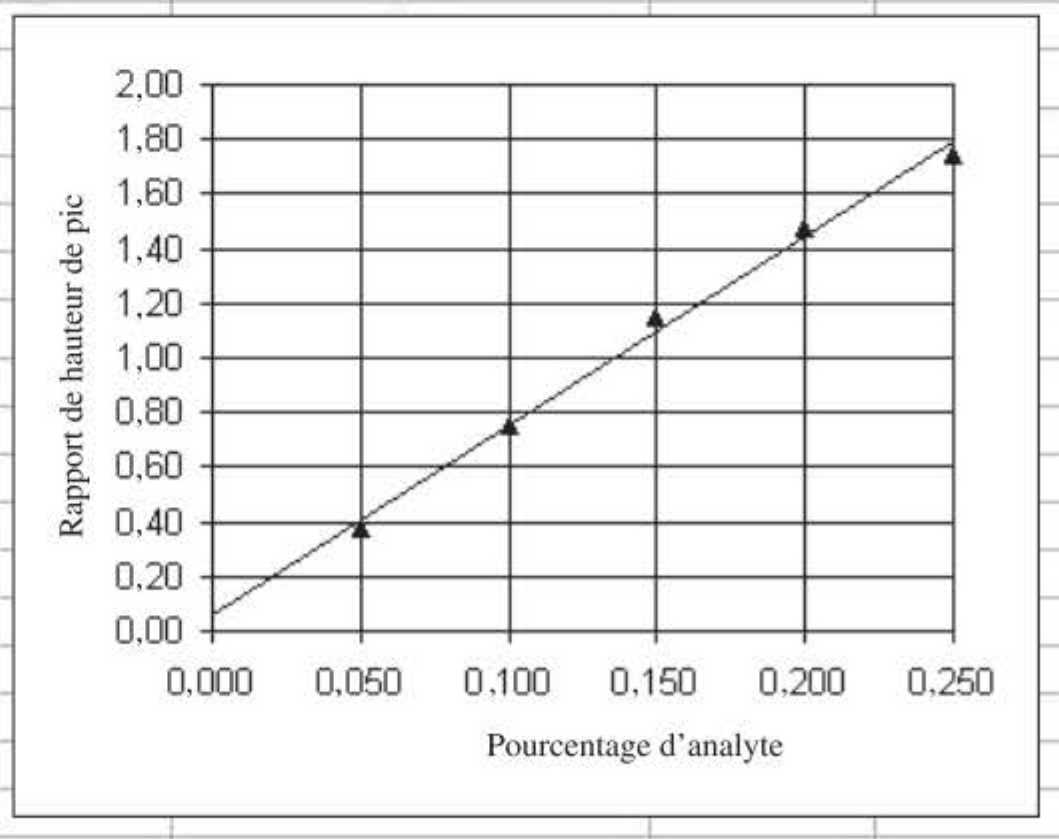


Figure 32-14 Feuille de calcul illustrant la méthode de l'étalon interne pour le dosage par CG d'un hydrocarbure en C_7.

32C-3 Avancées en CG

Bien que la CG soit une technique très évoluée, il y a eu au cours des dernières années beaucoup de développements en théorie, appareillage, colonnes et applications pratiques. Quelques développements en CG ultrarapide, miniaturisation et CG multidimensionnelle sont décrits brièvement ici.

Chromatographie gazeuse ultrarapide[10]

Les chercheurs de CG se sont souvent focalisés sur une résolution toujours plus poussée de manière à séparer des mélanges de plus en plus complexes. Dans la plupart des séparations, on fait varier les conditions pour séparer les paires de composants les plus difficiles à séparer, que l'on appelle des **paires critiques**. Dans ces conditions, la séparation de beaucoup de constituants étudiés est plus qu'efficace. L'idée de base de la chromatographie gazeuse ultrarapide est que, dans le cas de nombreuses séparations, on peut augmenter la vitesse sans perte de sélectivité ni de résolution.

On peut expliquer les principes des séparations ultrarapides en combinant les équations 31-11 et 31-17

$$\frac{L}{t_R} = u \times \frac{1}{1+k_n} \tag{32-1}$$

où k_n est le facteur de rétention du dernier constituant du chromatogramme. Si on modifie l'équation 32-1 et qu'on en tire le temps de rétention du dernier constituant, on obtient

$$t_R = \frac{L}{u} \times (1+k_n) \tag{32-2}$$

L'équation 32-2 indique que l'on peut obtenir une séparation plus rapide en utilisant des colonnes courtes, des vitesses de gaz porteurs élevées et des petits facteurs de rétention. Le prix à payer est un pouvoir de résolution plus faible, causé par l'élargissement des bandes et la moindre capacité de pics (c'est-à-dire le nombre de pics par chromatogramme).

Les chercheurs dans ce domaine ont conçu un appareillage et des conditions chromatographiques pour optimiser la vitesse de séparation à moindre coût en termes de résolution et de capacité de pics.[11] Ils ont conçu des systèmes permettant d'obtenir des colonnes modulables et des programmations de température ultrarapides. Une colonne modulable est une combinaison d'une série de colonnes polaires et non polaires. La **figure 32-15** montre la séparation de 12 composés avant le début de la programmation en température et de 19 composés après le début de la programmation en température. Le temps total nécessaire était de 140 s. Ces auteurs ont aussi utilisé la CG ultrarapide avec détection par spectrométrie de masse, dont la détection à temps de vol.[12]

Les systèmes CG miniaturisés

Depuis de nombreuses années, on a désiré miniaturiser les systèmes CG au niveau micropuce. Les systèmes CG miniaturisés sont utilisés en exploration spatiale, dans les appareils portatifs pour analyses de terrain et en contrôle environnemental.

La plupart des recherches dans ce domaine se sont concentrées sur la miniaturisation des constituants individuels des systèmes chromatographiques comme les colonnes et les détecteurs. Des microcolonnes ont été fabriquées à l'aide de substrats de silicium, de métaux et de polymères.[13] Des canaux étroits, relativement profonds, sont creusés dans le

---

[10] Pour plus d'informations, voir R. D. Sacks, dans *Modern Practice for Gas Chromatography*, R. L. Grob et E. F. Barry, éds., 4e éd.,.ch. 5, New York : Wiley-Interscience, 2004.

[11] H. Smith et R. D. Sacks, *Anal. Chem.*, **1998,** *70,* 4960, **DOI** : 10.1021/ac980463b.

[12] C. Leonard et R. Sacks, *Anal. Chem.*, **1999,** *71,* 5177, **DOI** : 10.1021/ac990631f.

[13] G. Lambertus et al., *Anal. Chem.*, **2004,** *76,* 2629, **DOI** : 10.1021/ac030367x.

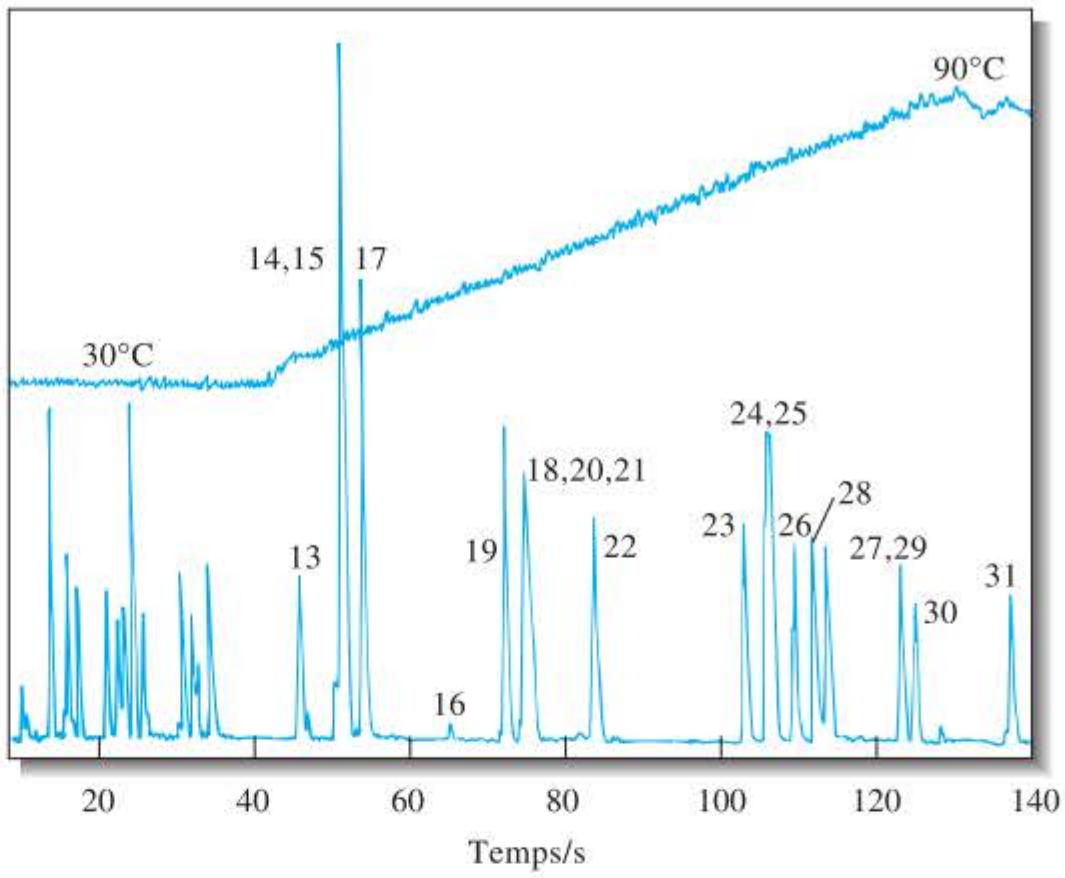


Figure 32-15 Chromatogramme ultrarapide obtenu par une opération isotherme à 30°C pendant 37 s suivie d'une programmation en température à 35°C/min jusqu'à 90°C. (Reproduit avec l'autorisation de H. Smith et R. D. Sacks, *Anal. Chem.*, **1998**, *70*, 4960. Copyright 1998 American Chemical Society.)

substrat. Ces canaux ont un faible volume mort pour réduire l'élargissement des bandes et une grande surface active pour augmenter la taille de la phase stationnaire. Des rapports récents ont décrit des ensembles microscopiques complets avec injecteurs, colonnes et détecteurs interconnectés.[14] Un appareil a été spécialement conçu pour des mesures de vapeurs de trichloréthylène dues à la dissémination de composés organiques volatils émanant d'eaux souterraines ou de sols contaminés. Ce CG miniature a pu détecter in situ des vapeurs à des niveaux inférieurs au ppb.

Chromatographie gazeuse multidimensionnelle

En CG multidimensionnelle, on connecte en série au moins deux colonnes capillaires de sélectivités différentes. Ainsi, avec deux colonnes, l'une peut contenir une phase stationnaire non polaire alors que l'autre peut contenir une phase stationnaire polaire. Si l'on soumet un échantillon à une séparation à une dimension suivie de séparations à une ou plusieurs dimensions, on peut obtenir une sélectivité et une résolution extrêmement élevées.

La CG multidimensionnelle peut prendre différentes formes. Dans l'une d'elles, appelée **coupe à cœur**,* une portion d'éluent de la première colonne contenant l'espèce recherchée est transférée à une deuxième colonne pour une nouvelle séparation.[15] Cette technique a été mise en œuvre avec succès dans des appareillages commerciaux.

Dans une autre méthodologie, appelée CG bidimensionnelle globale ou CG × CG, l'effluent de la première colonne est transféré en continu à une deuxième colonne courte.[16] Bien que la résolution de la seconde colonne soit nécessairement limitée, le fait qu'une colonne la précède conduit à des séparations à haute résolution. Cette technique a également été développée dans des appareillages commerciaux.

Les techniques de CG multidimensionnelle ont aussi été combinées avec la spectrométrie de masse, ce qui permet d'obtenir des séparations qui ont une résolution élevée, mais permettent également d'identifier des composants minoritaires, de distinguer des composés structurellement très proches et d'élucider des espèces éluées simultanément.[17]

---

[14] S. Zampolli et al., *Sens. Actuators, B,* **2009,** *141,* 322, **DOI** : 10.1016/j.snb.2009.06.021 ; S. K. Kim, H. Chang et E. T. Zellers, *Anal. Chem.,* **2011,** *83,* 7198, **DOI** : 10.1021/ac201788q.

* N.d.tr. : en anglais : *heart cutting*.

[15] P. Q. Trachida, D. Sciaronne, P. Dugo et L. Mondello, *Anal. Chim. Acta,* **2012,** *716,* 66, **DOI** : 10.1016/j.aca.2011.12.015.

[16] M. Adahchour, J. Beens et U. A. Th. Brinkman, *J. Chromatogr.,* **2008,** *1186,* 67, **DOI** : 10.1016/j.chroma.2008.01.002.

[17] T. Veriotti et R. Sacks, *Anal. Chem.,* **2003,** *75,* 4211, **DOI** : 10.1021/ac20522s.

32D LA CHROMATOGRAPHIE GAZ-SOLIDE

La chromatographie gaz-solide est basée sur l'adsorption de substances gazeuses sur des surfaces solides. Les coefficients de distribution sont généralement beaucoup plus grands que ceux de la chromatographie gaz-liquide. Par conséquent, la chromatographie gaz-solide est utilisée pour la séparation de substances qui ne sont pas retenues sur les colonnes gaz-liquide, comme les composants de l'air, le sulfure d'hydrogène, le disulfure de carbone, les oxydes d'azote, le monoxyde de carbone, le dioxyde de carbone et les gaz nobles.

La chromatographie gaz-solide s'effectue sur des colonnes remplies et sur des colonnes capillaires. Pour ces dernières, une fine couche d'adsorbant est fixée sur la paroi interne du capillaire. Ces colonnes sont parfois appelées **colonnes tubulaires ouvertes à couche poreuse**, ou colonnes PLOT*. La **figure 32-16** montre une application d'une colonne PLOT.

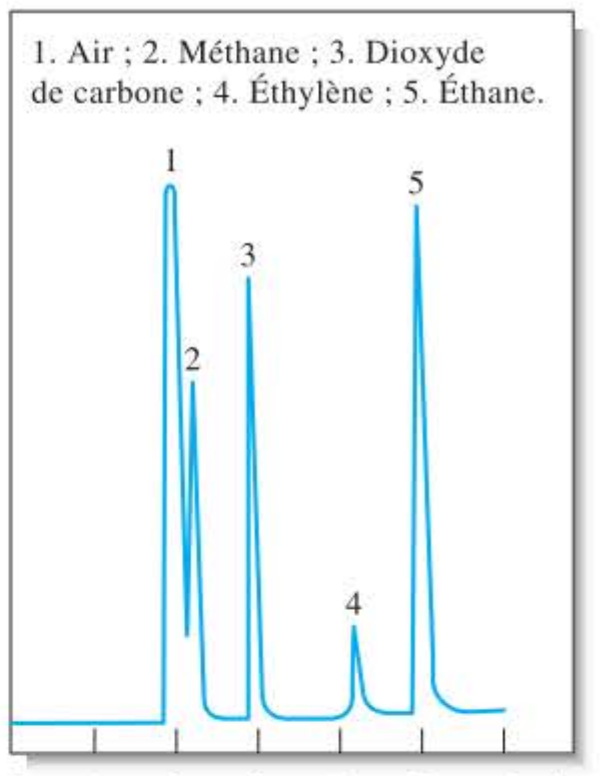


Figure 32-16 Exemple de chromatogramme gaz-solide sur une colonne PLOT.

SUR LE WEB

Faites une recherche internet pour trouver des fabricants d'appareils de chromatographie gazeuse. Repérez une société qui fabrique un appareil de chromatographie gazeuse très performant et un appareil de routine. Examinez les particularités des deux systèmes de CG. Comparez ces caractéristiques. Dans vos comparaisons, notez particulièrement la taille du four, l'incertitude sur la température du four, la possibilité de programmation en température, les types de détecteurs disponibles et le type et la sophistication des systèmes d'analyse des données. Trouvez une société qui fabrique un CG multidimensionnel et voyez s'il peut effectuer une CG bidimensionnelle globale, une CG multidimensionnelle à coupe à cœur, ou les deux. Le système peut-il être facilement connecté à un spectromètre de masse ?

QUESTIONS ET PROBLÈMES

*32-1. En quoi diffèrent les chromatographies gaz-liquide et gaz-solide ?

32-2. Pourquoi la chromatographie gaz-solide n'est-elle pas autant utilisée que la chromatographie gaz-liquide ?

*32-3. Quelle sorte de mélanges sépare-t-on par chromatographie gaz-solide ?

32-4. Quel type de débitmètre utilise-t-on en CG ?

*32-5. Décrivez un chromatogramme et expliquez quel type d'information il contient.

32-6. En quoi consiste la programmation de température en chromatographie gazeuse ?

*32-7. Décrivez les différences physiques entre les colonnes capillaires et les colonnes remplies. Quels sont leurs avantages et leurs inconvénients ?

32-8. En chromatographie gazeuse, quel est le matériau de remplissage utilisé dans la plupart des colonnes remplies ?

*32-9. Quelles variables faut-il contrôler pour obtenir des données quantitatives à partir des chromatogrammes ?

32-10. Décrivez le principe de fonctionnement de chacun des détecteurs de CG suivants : (a) à conductivité thermique, (b) à ionisation de flamme, (c) à capture électronique, (d) thermoïonique et (e) à photoïonisation.

*32-11. Quels sont les principaux avantages et les principales limitations des détecteurs cités dans le problème 32-10 ?

32-12. En quoi consistent les méthodes *couplées* de chromatographie gazeuse ? Décrivez brièvement trois méthodes couplées.

*32-13. Qu'est-ce qu'une colonne capillaire mégabore ? Pourquoi l'utilise-t-on ?

32-14. En quoi diffèrent les colonnes capillaires suivantes ?
(a) les colonnes PLOT
(b) les colonnes WCOT
(c) les colonnes SCOT

*N.d.tr. : PLOT = *Porous Layer Open Tubular*.

*32-15. Pourquoi les phases stationnaires sont-elles souvent greffées ou réticulées en chromatographie gazeuse ? Que signifient ces termes ?

32-16. Quelles propriétés doit posséder la phase stationnaire liquide en chromatographie gazeuse ?

*32-17. Quels sont les avantages des colonnes capillaires en silice fondue sur les colonnes en verre ou en métal ?

32-18. Quel est l'effet de l'épaisseur du film de phase stationnaire en chromatographie gazeuse ?

*32-19. Citez les paramètres qui conduisent à (a) l'élargissement du pic et (b) la séparation des pics en chromatographie gaz-liquide.

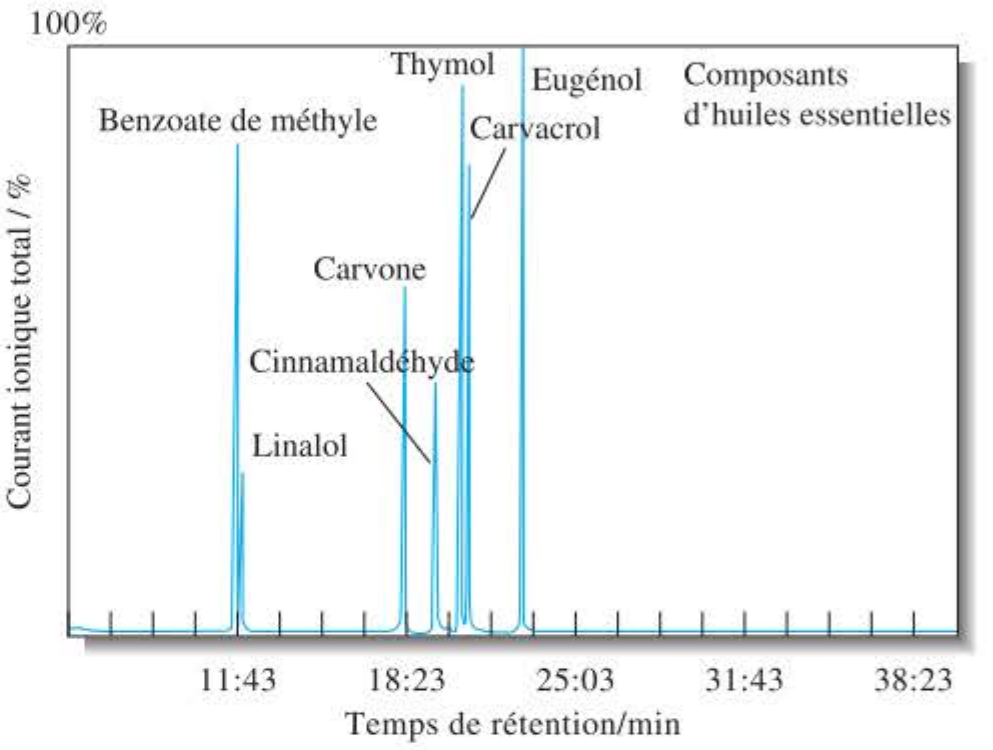
32-20. La méthode de normalisation d'aire permet de doser les constituants d'un échantillon analysé par chromatographie gazeuse. Dans cette technique, il est nécessaire d'éluer complètement tous les constituants de l'échantillon. L'aire de chaque pic est ensuite mesurée et corrigée pour tenir compte des différences de réponses du détecteur aux différents éluats. Cette correction s'effectue en multipliant ou en divisant la surface par un facteur de correction déterminé empiriquement. On trouve la concentration de l'analyte à partir du rapport de ces surfaces corrigées à la surface totale de tous les pics. Pour un chromatogramme contenant trois pics, les aires relatives sont de 16,4, 45,2 et 30,2 dans l'ordre croissant du temps de rétention. Calculez le pourcentage de chaque composé si la correction de réponse du détecteur requiert la division des surfaces respectivement par 0,60, 0,78 et 0,88.

*32-21. On utilise les aires des pics et les réponses relatives du détecteur pour déterminer la concentration de cinq espèces dans un échantillon, en employant la méthode de normalisation d'aire décrite dans le problème 32-20. Les aires relatives des cinq pics de chromatographie gazeuse sont données ci-dessous, de même que les facteurs de correction de réponse du détecteur. Calculez le pourcentage de chaque constituant dans le mélange.

Composé	Aire relative de pic	Réponse relative du détecteur
A	32,5	0,70
B	20,7	0,72
C	60,1	0,75
D	30,2	0,73
E	18,3	0,78

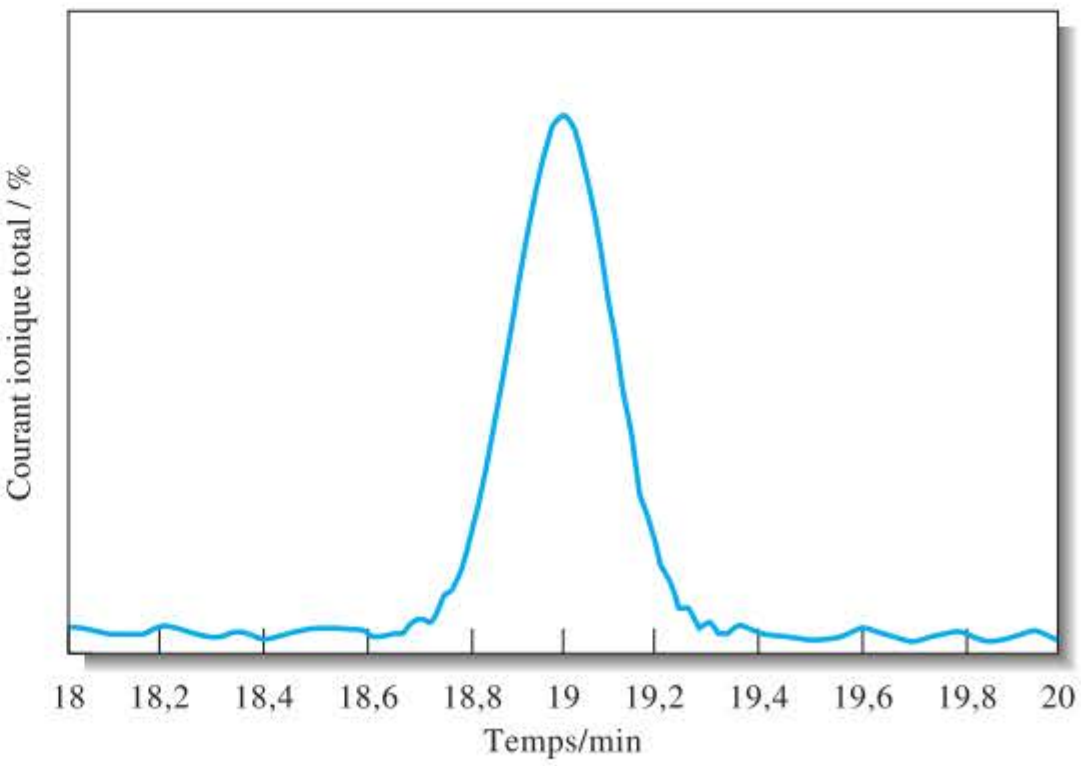
32-22. Pour les données de l'exemple 32-1, comparez la méthode des étalons externes à la méthode de l'étalon interne. Portez en graphique la hauteur de pic de l'analyte en fonction du pourcentage d'analyte et déterminez l'inconnue sans utiliser les résultats de l'étalon interne. Vos résultats sont-ils plus précis en utilisant la méthode de l'étalon interne ? Si c'est le cas, donnez quelques raisons possibles.

32-23. **Problème-défi.** L'aldéhyde cinnamique (ou cinnamaldéhyde) est le composé responsable de l'arôme de cannelle. C'est aussi un puissant antimicrobien présent dans les huiles essentielles (voir M. Friedman, N. Kozukue et L.A. Harden, *J. Agric. Food Chem.*, **2000**, *48*, 5702, **DOI** : 10.1021/jf000585g). La figure montre la réponse en CG d'un mélange artificiel contenant six composés d'huiles essentielles et du benzoate de méthyle comme étalon interne.



Chromatogramme. (D'après M. Friedman, N. Kozukue et L.A. Harden, *J. Agric. Food Chem.*, **2000**, *48*, 5702. Copyright 2000 American Chemical Society.

(a) La figure suivante est un agrandissement idéalisé de la région du pic de cinnamaldéhyde.



Chromatogramme agrandi.

Déterminez le temps de rétention du cinnamaldéhyde.

(b) À partir de la figure en (a), déterminez le nombre de plateaux théoriques de la colonne.

(c) La colonne en silice fondue mesurait 0,25 mm × 30 cm avec un film de 0,25 µm. Déterminez la hauteur équivalente à un plateau théorique à partir des données des points (a) et (b).

(d) On a obtenu des données quantitatives en utilisant du benzoate de méthyle comme étalon interne. Les résultats suivants correspondent à des courbes d'étalonnage de cinnamaldéhyde, d'eugénol et de thymol. Les valeurs notées sous chaque composé représentent l'aire du pic du composé divisée par l'aire du pic de l'étalon interne.

Concentration mg échantillon/200 µL	Cinnamaldéhyde	Eugénol	Thymol
0,50		0,4	
0,65			1,8
0,75	1,0	0,8	
1,10		1,2	
1,25	2,0		
1,30			3,0
1,50		1,5	
1,90	3,1	2,0	4,6
2,50	4,0		5,8

Déterminez les équations des courbes d'étalonnage pour chaque composé ainsi que les valeurs de R^2.

(e) À partir des données du point (d), déterminez quel composant a la plus grande sensibilité de courbe d'étalonnage. Lequel a la plus basse ?

(f) Un échantillon contenant les trois huiles essentielles du point (d) a donné comme aires de pics ramenées à celle de l'étalon interne : cinnamaldéhyde : 2,6 ; eugénol : 0,9 ; thymol : 3,8. Déterminez les concentrations de chacune des huiles dans l'échantillon et l'écart-type sur la concentration.

(g) Pour étudier la décomposition du cinnamaldéhyde dans l'huile de cannelle, on a chauffé l'huile durant des temps différents à diverses températures. On a obtenu les données suivantes.

Temp/°C	Temps/min	% cinnamaldéhyde
25, initial		90,9
40	20	87,7
	40	88,2
	60	87,9
60	20	72,2
	40	63,1
	60	69,1
100	20	66,1
	40	57,6
	60	63,1
140	20	64,4
	40	53,7
	60	57,1
180	20	62,3
	40	63,1
	60	52,2
200	20	63,1
	40	64,5
	60	63,3
210	20	74,9
	40	73,4
	60	77,4

Utilisez ANOVA pour déterminer si la température a un effet sur la décomposition du cinnamaldéhyde. Déterminez de la même façon si la durée du chauffage a un effet.

(h) À l'aide des données du point (g), supposez que la décomposition commence à 60°C. Testez l'hypothèse qu'il n'y a aucun effet de la température ni du temps.

CHAPITRE 33

La chromatographie liquide à haute performance

Sonja Flemming/CBS via Getty Images

La chromatographie liquide à haute performance est devenue un outil analytique indispensable. Les laboratoires de criminologie et de médecine légale dans les séries policières à la télévision, comme *NCIS*, *NCIS Los Angeles*, *Les experts*, *Les experts Manhattan*, *Les experts Miami* et *New York police judiciaire* utilisent souvent la CLHP pour analyser les indices. La photo montre la technicienne du laboratoire du NCIS Abby Sciuto (Pauley Perrette) expliquant les résultats d'une analyse par CLHP à l'agent spécial du NCIS Leroy Jethro Gibbs (Mark Harmon).

Ce chapitre présente la théorie et la pratique de CLHP, notamment la chromatographe de partage, d'adsorption, par échange d'ions, d'exclusion stérique, d'affinité et chirale. La CLHP a des applications non seulement en médecine légale, mais aussi en biochimie, en science de l'environnement, en diététique, en chimie pharmaceutique et en toxicologie.

La chromatographie liquide à haute performance (CLHP) est le type de chromatographie d'élution le plus polyvalent et le plus largement utilisé. Les scientifiques utilisent cette technique pour séparer et doser des espèces dans énormément de matériaux organiques, inorganiques et biologiques. En chromatographie liquide, la phase mobile est un solvant liquide contenant un échantillon constitué d'un mélange de solutés. On classe souvent les types de chromatographie liquide à haute performance selon le mécanisme de séparation ou selon le type de phase stationnaire comme (1) la ***chromatographie de partage*** *ou* ***liquide-liquide*** *; (2) la* ***chromatographie d'adsorption*** *ou* ***liquide-solide*** *; (3) la* ***chromatographie par échange d'ions*** *; (4) la* ***chromatographie d'exclusion stérique*** *; (5) la* ***chromatographie d'affinité*** *et (6) la* ***chromatographie chirale****.*

Les premières chromatographies liquides ont été effectuées dans des colonnes en verre de 10 à 50 mm de diamètre intérieur, remplies sur une longueur de 50 à 500 cm de particules solides recouvertes d'un liquide adsorbé constituant la phase stationnaire. Pour assurer des débits suffisants sur ce type de phase stationnaire, les dimensions particulaires du solide devaient être d'au moins 150 à 200 µm, mais même ainsi, les débits ne dépassaient pas quelques dixièmes de millilitre par minute. On a tenté en vain d'accélérer la technique classique en opérant par aspiration ou sous pression, mais l'accroissement du débit entraînait une augmentation de H, la hauteur équivalente à un plateau théorique, et donc une diminution de l'efficacité de la colonne.

Dès les premiers développements de la théorie de la chromatographie liquide, on a compris qu'une importante réduction de H pourrait résulter de la diminution de la granulométrie du support. Cet effet est illustré par les courbes de la ***figure 33-1****. Notez qu'aucune d'elles ne présente le minimum de la figure 31-13a (page 873). En effet, la diffusion est beaucoup plus lente dans les liquides que dans les gaz, et son influence sur H ne s'observe que pour des débits extrêmement faibles.*

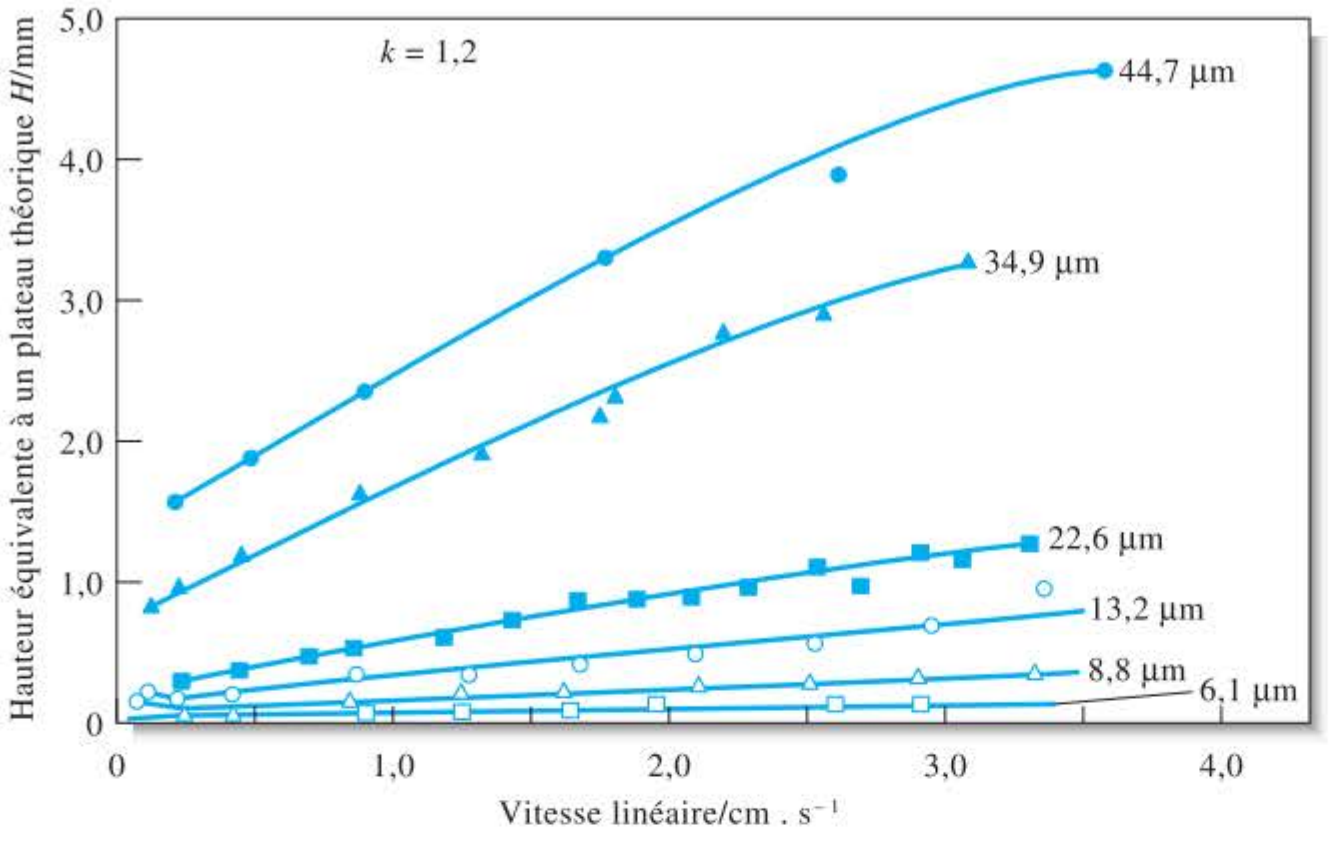


Figure 33-1 Effet du débit et de la granulométrie du support sur la valeur de *H* en chromatographie liquide. (D'après R. E. Majors, *J. Chromatogr. Sci.*, **1973**, vol. *11(2),* 88-95, Fig. 5. Reproduit avec autorisation de Oxford University Press.)

C'est seulement à la fin des années 1960 que fut développée la technologie de production et d'utilisation de supports n'ayant que 3 à 10 µm de diamètre particulaire. Cette technologie nécessitait des appareils capables de pressions de pompage beaucoup plus élevées que les simples dispositifs antérieurs. Simultanément, on a développé des détecteurs pour contrôler en continu les effluents des colonnes. On utilise l'expression ***chromatographie liquide à haute performance*** *(CLHP) pour distinguer cette technologie des méthodes chromatographiques simples qui la précédaient.[1] Toutefois, la simple chromatographie sur colonne est toujours largement utilisée en chimie préparative.*

La ***figure 33-2*** *montre les domaines d'application des types les plus courants de CLHP pour diverses espèces d'analytes. Notez que les applications des divers types de chromatographie liquide sont complémentaires. Par exemple, pour des analytes qui ont des masses molaires supérieures à 10 000, on utilise généralement une des deux méthodes d'exclusion : la perméation de gel pour les espèces non polaires et la filtration de gel pour les composés polaires ou ioniques. Pour des espèces ioniques, on choisit souvent la chromatographie par échange d'ions. Dans la plupart des cas des petites molécules non ioniques, les méthodes à phase inversée sont appropriées.*

La **chromatographie liquide à haute performance (CLHP)** est un type de chromatographie qui combine une phase mobile liquide et une phase stationnaire très finement divisée. Pour obtenir un débit satisfaisant, il faut injecter l'éluant sous des pressions de plusieurs centaines de bars.

33A APPAREILLAGE

Il faut des pressions de plusieurs centaines d'atmosphères pour obtenir des débits raisonnables avec les supports de 3 à 10 µm de diamètre qui sont courants en chromatographie liquide actuelle. En raison de ces pressions élevées, l'appareillage requis pour la chromatographie liquide à haute performance est considérablement plus élaboré et coûteux que ceux des autres types de chromatographie. La **figure 33-3** est un schéma qui montre les parties principales d'un appareil de CLHP.

[1] Pour une discussion détaillée de la CLHP, voir L. R. Snyder, J. J. Kirkland et J. W. Dolan, *Introduction to Modern Liquid Chromatography*, 4e éd., Hoboken, NJ : Wiley, 2010 ; V. Meyer, *Practical High-Performance Liquid Chromatography,* 5e éd., Chichester, UK : Wiley, 2010.

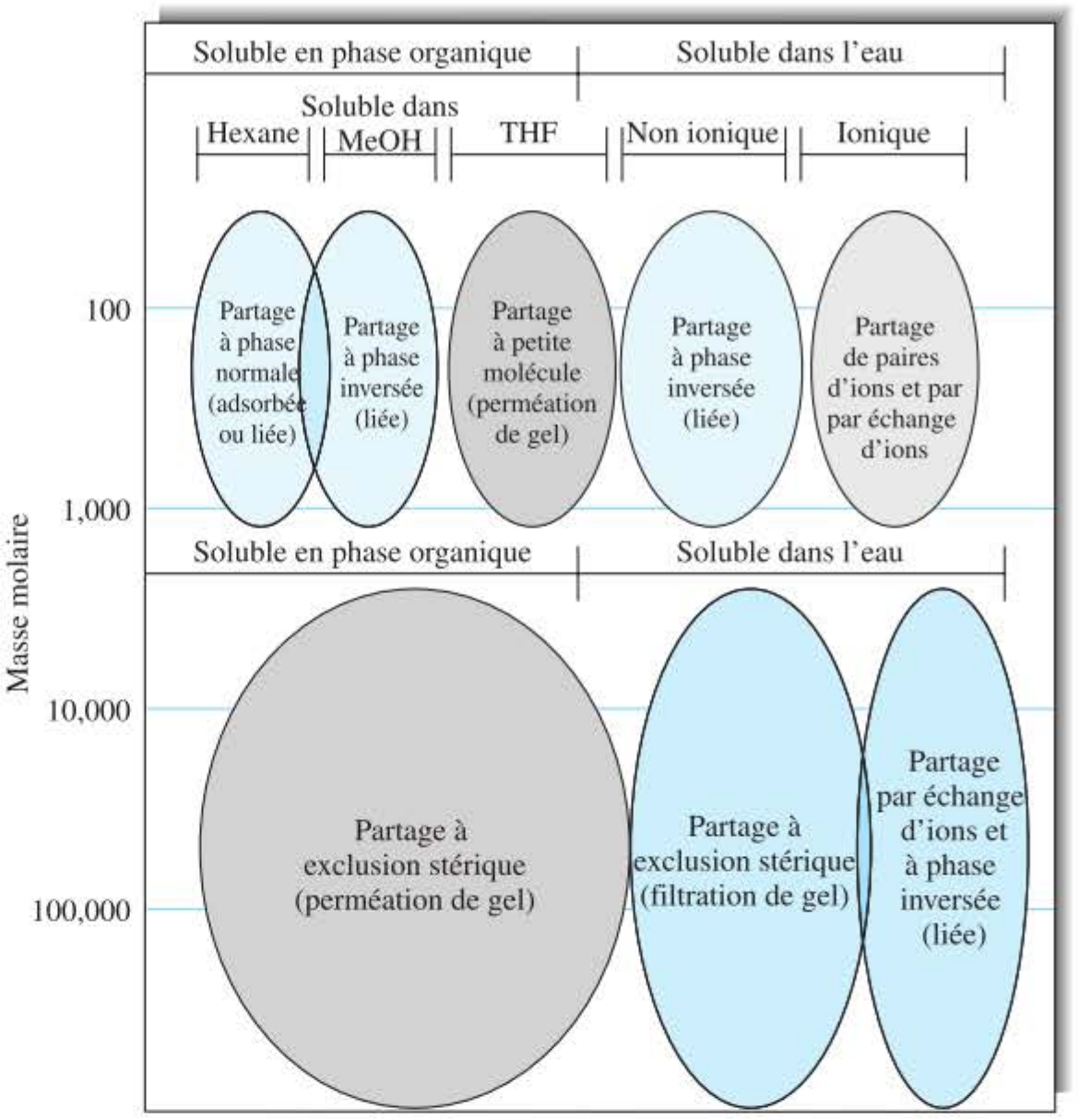


Figure 33-2 Domaines d'application de la chromatographie liquide. Le choix des méthodes peut se baser sur la solubilité et la masse molaire. Dans de nombreux cas, pour les petites molécules, les méthodes à phase inversée sont appropriées. Les techniques au bas du diagramme conviennent le mieux aux composés de masse molaire élevée ($M >$ 2000). (*High Performance Liquid Chromatography*, 2e éd., S. Lindsey et H. Barnes, éd., Copyright 1987, 1992, Thames Polytechnic, London, UK, New York : Wiley, 1992.)

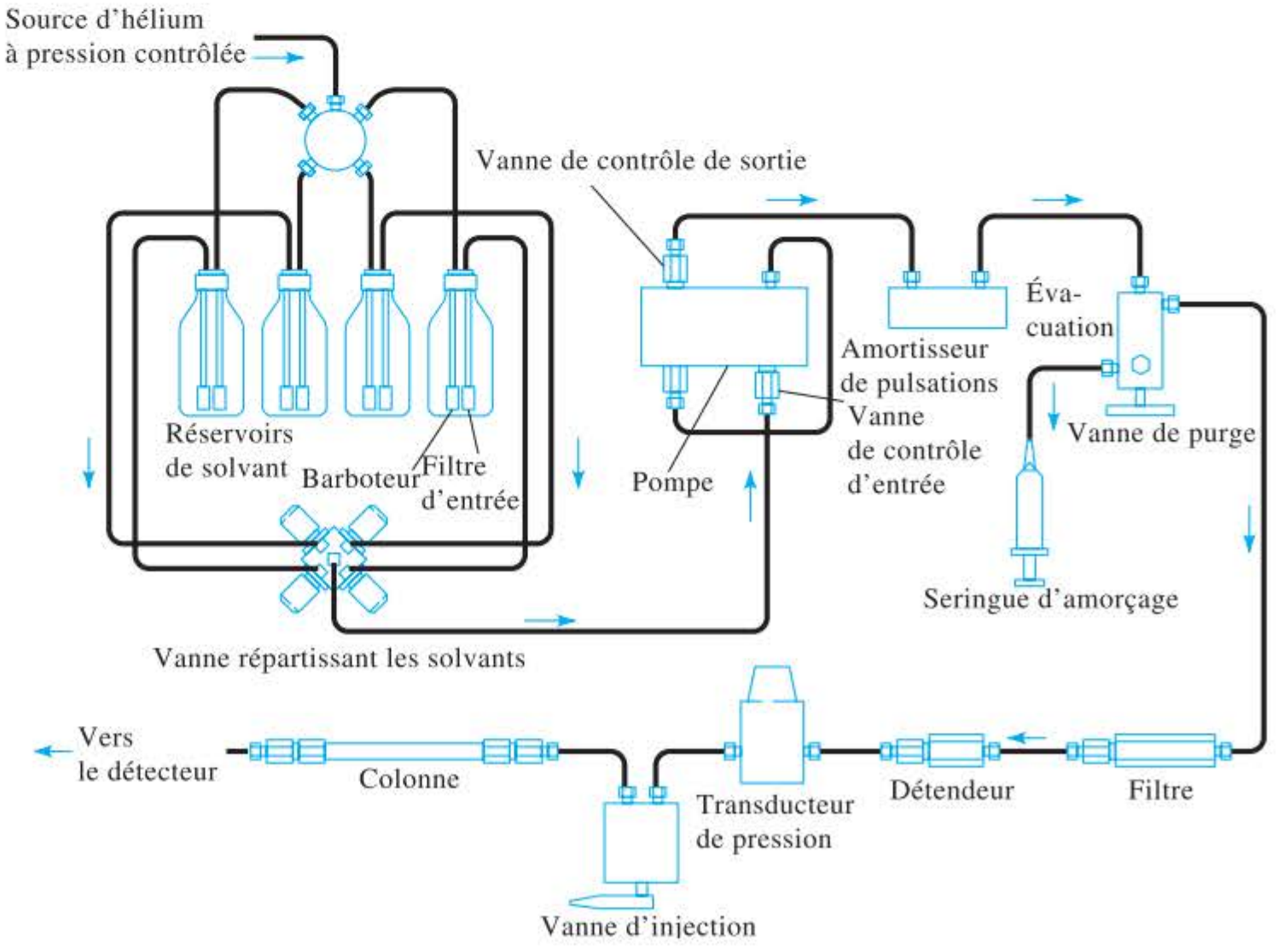


Figure 33-3 Schéma d'un appareil de CLHP. (Document de PerkinElmer, Inc., Waltham, MA.)

33A-1 Les réservoirs de phase mobile et les systèmes de traitement du solvant

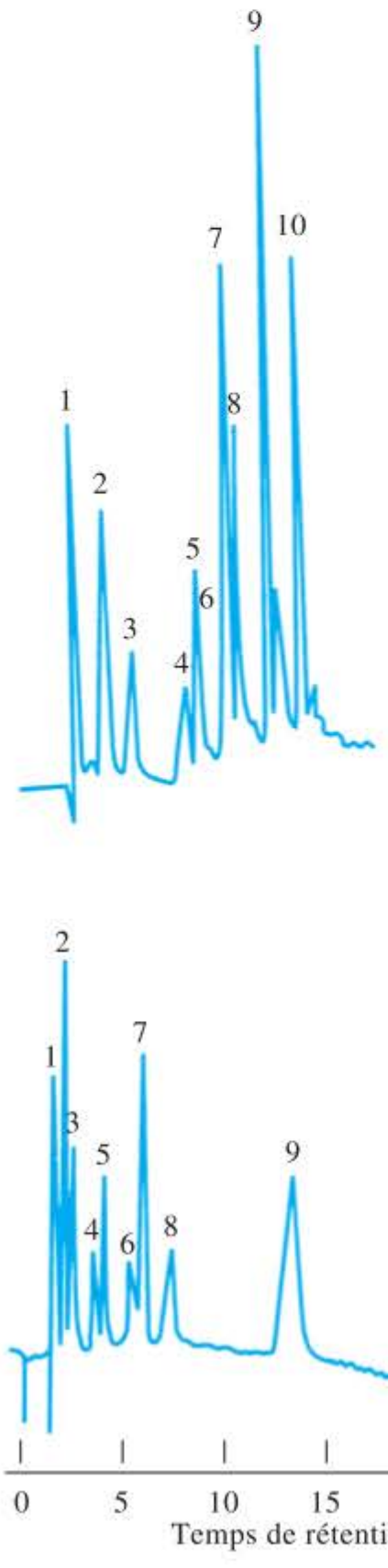
Les appareils de CLHP actuels sont équipés d'un ou plusieurs réservoirs en verre contenant chacun au moins 500 mL de solvant. On y adjoint souvent des dispositifs qui permettent d'éliminer les poussières et les gaz dissous dans les liquides. Ces derniers peuvent conduire à des débits non reproductibles et à un élargissement des pics. En outre, bulles et poussières perturbent le fonctionnement de la plupart des détecteurs. Le dégazage peut s'effectuer par pompage sous vide, par distillation, par chauffage et agitation, ou encore, comme le montre la figure 33-3, par **barbotage**, procédé par lequel les gaz dissous sont chassés de la solution par de fines bulles d'un gaz inerte, insoluble dans la phase mobile.

Le **barbotage** est un procédé dans lequel les gaz dissous sont chassés d'un solvant par les bulles d'un gaz inerte insoluble.

L'élution effectuée avec un seul solvant ou un mélange de composition constante est appelée **élution isocratique**. Dans l'**élution avec programmation de solvant** (ou **gradient d'élution**), on emploie deux (ou parfois plusieurs) solvants de polarités différentes. Le rapport des volumes des deux solvants qu'on mélange est modifié de manière continue ou discontinue, selon un programme préétabli. Comme le montre la **figure 33-4**, le gradient d'élution améliore l'efficacité de la séparation, tout comme la programmation de température en chromatographie gazeuse. Les appareils récents de CLHP sont souvent équipés de vannes de répartition qui

Une **élution isocratique** en CLHP s'effectue avec un solvant de composition constante.

Une **élution avec programmation de solvant** (ou **gradient d'élution**) en CLHP s'effectue en modifiant la composition du solvant au cours de l'élution, de manière continue ou discontinue.



Identité du pic

1. Benzène
2. Monochlorobenzène
3. Orthodichlorobenzène
4. 1,2,3-trichlorobenzène
5. 1,2,5-trichlorobenzène
6. 1,2,4-trichlorobenzène
7. 1,2,3,4-tétrachlorobenzène
8. 1,2,4,5-tétrachlorobenzène
9. Pentachlorobenzène
10. Hexachlorobenzène

Figure 33-4 Amélioration de l'efficacité de séparation par gradient d'élution. (J. J. Kirkland, *Modern Practice of Liquid Chromatography*, p. 88. New York : Interscience, 1971. Reproduit avec l'autorisation de *Chromatography Forum of the Delaware Valley*.)

permettent d'injecter les liquides de deux ou plusieurs réservoirs à des vitesses qui varient de manière continue (voir figure 33-3).

33A-2 Les dispositifs de pompage

Les pompes de chromatographie liquide doivent répondre à ces exigences : (1) obtention de pressions allant jusqu'à 6000 psi, (2) absence de pulsations, (3) débit compris entre 0,1 et 10 mL/min, (4) contrôle du débit à mieux que 0,5% et (5) résistance à la corrosion par divers solvants. Les pressions très élevées engendrées par les pompes de CLHP ne présentent aucun risque d'explosion, car les liquides ne sont pas très compressibles. Dès lors, la rupture d'une pièce mécanique n'entraîne qu'une fuite de solvant, ce qui peut cependant constituer un risque d'incendie ou de pollution environnementale avec quelques solvants.

Il y a deux types principaux de pompes : la seringue commandée par vis et la pompe alternative. Les pompes alternatives s'utilisent dans la plupart des chromatographes commerciaux. Les pompes à seringue produisent un écoulement sans pulsations dont on contrôle facilement le débit, mais elles ne possèdent qu'une capacité relativement faible (≈ 250 mL) et ne conviennent pas aux changements de solvant. La **figure 33-5** illustre le principe de fonctionnement de la pompe alternative. Elle est constituée d'une petite chambre cylindrique qui se remplit et se vide en fonction du mouvement de va-et-vient d'un piston. Ce mouvement donne naissance à un écoulement pulsé qui doit être ensuite amorti parce que des pulsations apparaissent sur la ligne de bruit de fond du chromatogramme. Les appareils de CLHP récents utilisent des têtes de pompes doubles ou des cames elliptiques pour minimiser ces pulsations. Les avantages des pompes alternatives comprennent leur petit volume interne (35 à 400 µL), leur pression de sortie élevée (jusqu'à 10 000 psi), leur adaptabilité au gradient d'élution et la constance de leur débit qui est pratiquement indépendant de la pression dans la colonne et de la viscosité du solvant.

Dans leur système de pompage, beaucoup d'appareils commerciaux sont équipés de dispositifs contrôlés par ordinateur pour mesurer le débit en déterminant la chute de pression à travers un étrangleur situé à la sortie de la pompe. Toute différence de pression par rapport à une valeur prédéfinie est utilisée ensuite pour augmenter ou diminuer la vitesse du moteur de la pompe. La plupart des appareils peuvent aussi faire varier la composition du solvant soit en continu, soit pas à pas. Par exemple, l'appareil représenté sur la figure 33-3 contient une vanne de répartition qui permet de mélanger jusqu'à quatre solvants en préprogrammant une variation continue.

33A-3 Les dispositifs d'injection de l'échantillon

En chromatographie liquide, la méthode d'introduction de l'échantillon la plus largement utilisée est basée sur une boucle d'échantillonnage comme celle que montre la **figure 33-6**. Ces dispositifs font souvent partie intégrante de l'appareillage de CLHP

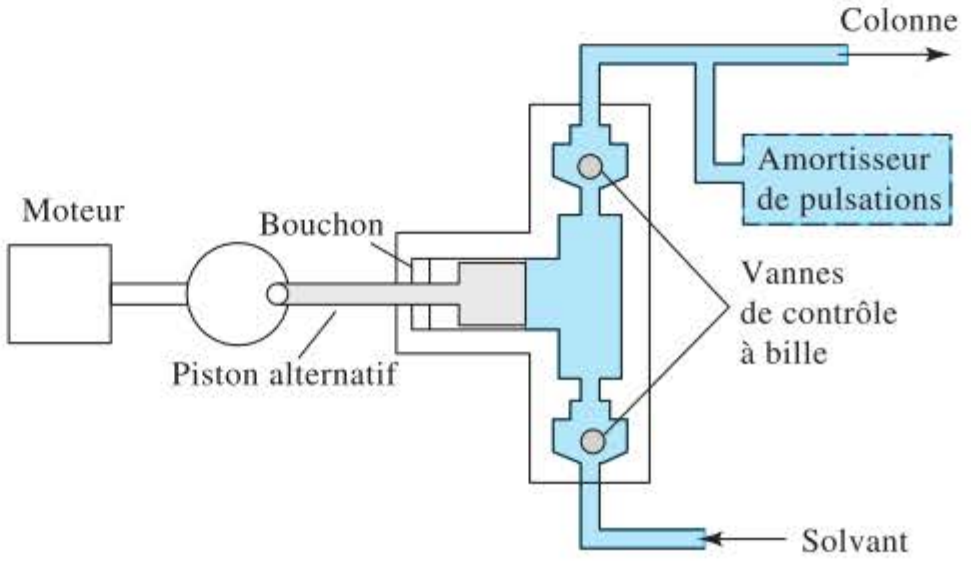


Figure 33-5 Une pompe alternative pour CLHP.

qui possède des boucles interchangeables permettant de choisir des volumes d'échantillon compris entre 1 et 100 µL ou plus. Avec ce système, la reproductibilité des injections est de quelques dixièmes de pour-cent. Beaucoup d'appareils de CLHP sont équipés d'un autoéchantillonneur avec injecteur automatique qui peuvent injecter en continu des volumes variables.

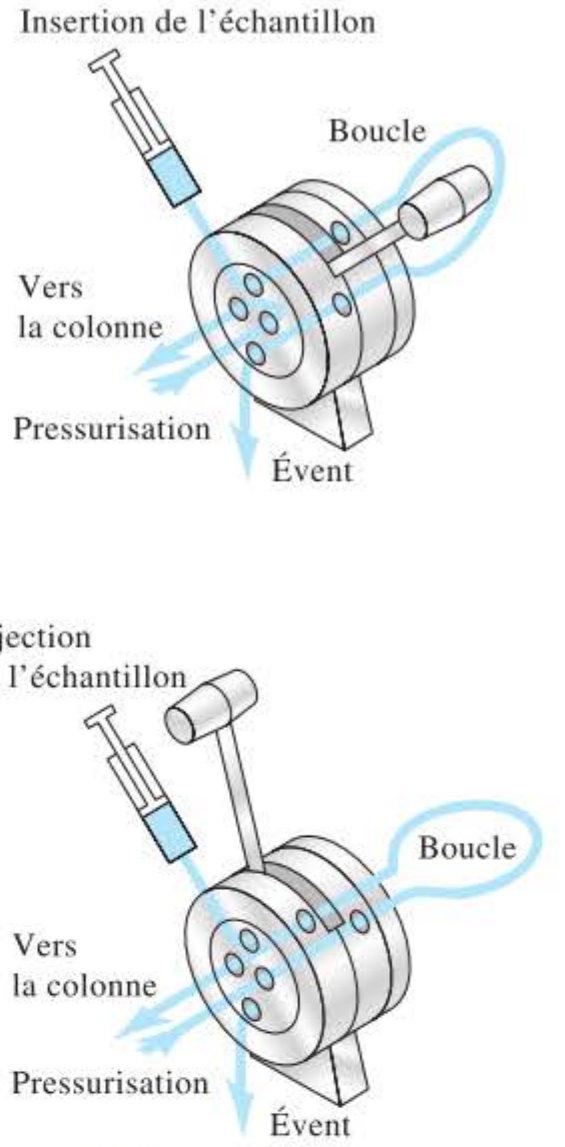


Figure 33-6 Une boucle d'échantillonnage pour CLHP. (Document de Beckman Coulter, Fullerton, CA.)

33A-4 Les colonnes pour chromatographie liquide à haute performance

Les colonnes de CLHP sont usuellement en acier inoxydable, quoiqu'on utilise parfois des tubes en verre ou en polymère comme la polyétheréthercétone (*PEEK*). De plus, on dispose aussi de colonnes en acier inoxydable recouvert de verre ou de PEEK. On trouve chez les fournisseurs de CLHP des centaines de colonnes remplies de différentes tailles et remplissages. Le prix des colonnes non spécialisées de taille normale est compris entre 200 et plus de 500 €. Des colonnes spécialisées, comme les colonnes chirales, peuvent coûter plus de 1000 €.

Les colonnes analytiques

La plupart des colonnes ont une longueur de 5 à 25 cm et un diamètre intérieur de 3 à 5 mm. On utilise toujours des colonnes droites. Les tailles particulaires les plus courantes des remplissages sont de 3 à 5 µm. Les colonnes les plus courantes ont 10 ou 15 cm de long, 4,6 mm de diamètre intérieur et sont remplies de particules de 5 µm. Ce type de colonne présente de 40 000 à 70 000 plateaux par mètre.

Depuis les années 1980, on trouve des microcolonnes qui ont un diamètre intérieur de 1 à 4,6 mm et une longueur de 3 à 7,5 cm. Ces colonnes, qui sont remplies de particules de 3 à 5 µm, offrent jusqu'à 100 000 plateaux/mètre et présentent les avantages de la rapidité et d'une consommation minimale de solvant. Cette dernière propriété est d'une importance considérable car les solvants de haute pureté requis pour la CLHP sont coûteux à l'achat et pour s'en débarrasser après usage. La **figure 33-7** illustre la vitesse à laquelle on peut effectuer une séparation sur une colonne microbore. Dans cet exemple, on a utilisé la MS-MS pour contrôler la séparation de la rosuvastatine des composants du plasma humain sur une colonne de 5 cm de long avec un diamètre intérieur de 1,0 mm. La colonne était remplie de particules de 3 µm. Il a fallu moins de 3 minutes pour effectuer la séparation.

Les précolonnes

On utilise deux types de précolonnes. Pour conditionner la phase mobile, on emploie une précolonne, que l'on appelle **colonne complexante,** entre le réservoir de phase mobile et l'injecteur. Le solvant dissout partiellement les particules de silice pour que la

Une **colonne complexante** entre le réservoir de phase mobile et l'injecteur est utilisée pour conditionner la phase mobile.

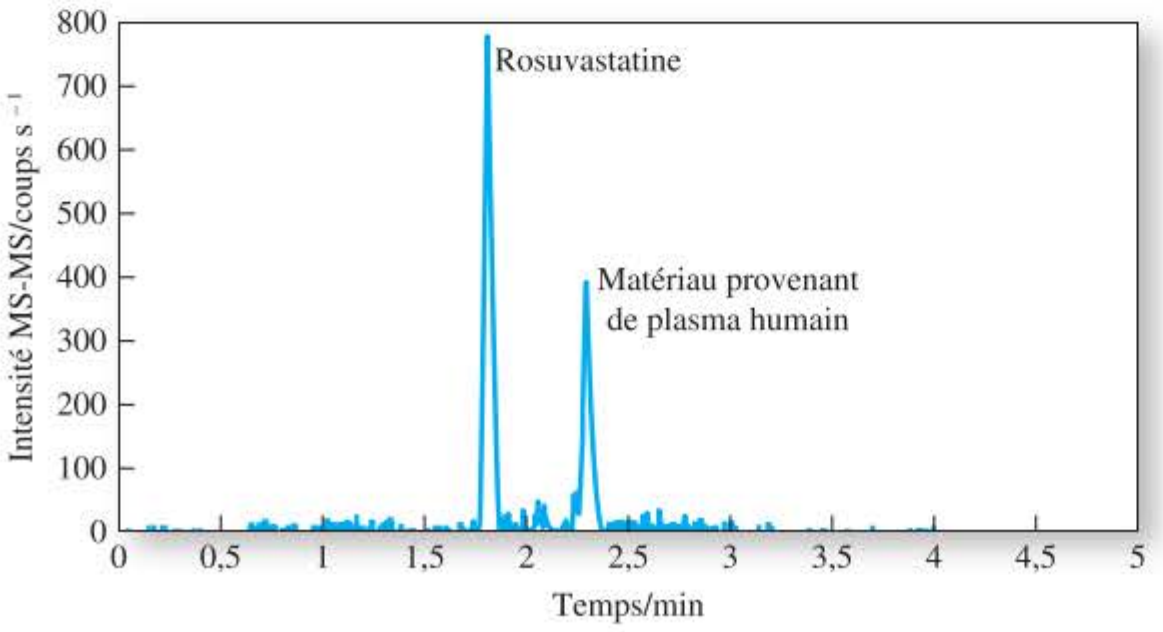
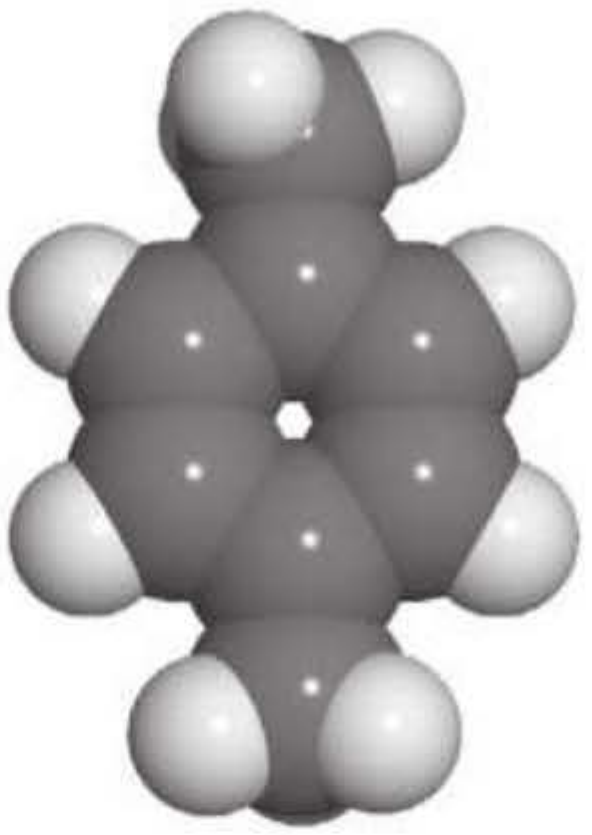


Figure 33-7 Séparation par gradient d'élution à grande vitesse de la rosuvastatine des composants du plasma humain. Colonne : 4 cm × 1,0 mm Luna C18,3 µm. Détecté par MS-MS à m/z = 488,2 et 264,2. (Reproduit d'après K. A. Oudhoff, T. Sangster, E. Thomas, I. D. Wilson, *J. Chromatogr. B*, **2006**, *832*, 191. Copyright 2006, avec l'autorisation de Elsevier.)



Modèle moléculaire du *p*-xylène. Il y a trois isomères du xylène : ortho, méta et para. On utilise le paraxylène dans la production de fibres artificielles. Le xylol est un mélange des trois isomères et s'utilise comme solvant.

phase mobile soit saturée en acide silicique avant d'entrer dans la colonne analytique. Cette saturation minimise les pertes de phase stationnaire dans la colonne analytique.

Un second type de précolonne est la **colonne de garde** qui est placée entre l'injecteur et la colonne analytique. C'est une courte colonne remplie avec la même phase stationnaire que la colonne analytique. Elle sert à empêcher les impuretés, telles que les poussières et les composés fortement retenus, d'atteindre et de contaminer la colonne analytique. La colonne de garde est remplacée régulièrement et permet d'augmenter la durée de vie de la colonne analytique.

Une **colonne de garde** placée entre l'injecteur et la colonne enlève les particules et les autres impuretés du solvant.

Le contrôle de température des colonnes

Pour certaines applications, un contrôle rigoureux de la température n'est pas nécessaire et les colonnes sont utilisées à la température ambiante. Toutefois, on obtient souvent des chromatogrammes plus reproductibles en maintenant constante la température de la colonne. La plupart des appareils commerciaux récents sont équipés de dispositifs de régulation de la température qui la contrôlent, à quelques degrés près, de la température ambiante à 150°C. On peut aussi équiper les colonnes de manchons à circulation d'eau alimentés à partir d'un bain maintenu à température constante pour obtenir un contrôle précis de la température. De nombreux chromatographistes considèrent que le contrôle de la température est essentiel pour des séparations reproductibles.

Remplissage des colonnes

En CLHP, on utilise deux types de supports, des **particules pelliculaires** et des **particules poreuses**. Initialement, les particules pelliculaires étaient des billes sphériques, non poreuses, en verre ou en polymère, de 30 à 40 µm de diamètre. À la surface de ces billes, on a déposé une fine couche poreuse de silice, d'alumine, de résine synthétique polystyrène-divinylbenzène ou d'une résine échangeuse d'ions. De petites microparticules poreuses ont complètement remplacé ces grandes particules pelliculaires. Au cours des dernières années, on a réintroduit de petits ($\approx$ 5 µm) supports pelliculaires pour la séparation des protéines et des grandes biomolécules.

Le remplissage de particules poreuses employé couramment en chromatographie liquide est constitué de microparticules poreuses dont les diamètres sont compris entre 3 et 10 µm ; pour une taille particulaire donnée, on souhaite une distribution très étroite de taille particulaire. Les particules sont constituées de silice, d'alumine, de résine synthétique polystyrène-divinylbenzène ou d'une résine échangeuse d'ions. La silice est de loin le support le plus courant en chromatographie liquide. Les particules de silice sont souvent recouvertes d'un mince film organique qui est physiquement ou chimiquement

lié à la surface. Des matériaux de remplissage pour des modes chromatographiques spécifiques sont présentés dans des paragraphes ultérieurs de ce chapitre.

33A-5 Les détecteurs de CLHP

Les détecteurs de CLHP doivent avoir toutes les caractéristiques du détecteur de CG idéal citées dans le paragraphe 32A-4 sauf qu'ils ne doivent pas couvrir une aussi grande gamme de températures. De plus, un détecteur de CLHP doit avoir un faible volume interne (volume mort) pour minimiser l'élargissement de bande hors colonne. Le détecteur doit être petit et compatible avec l'écoulement liquide. Malheureusement, il n'existe pas de détecteur universel très sensible pour la CLHP. En fait, le détecteur utilisé dépend de la nature de l'échantillon. Le **tableau 33-1** donne quelques détecteurs courants et leurs propriétés.[2]

Les détecteurs les plus utilisés pour la chromatographie liquide sont basés sur l'absorption du rayonnement ultraviolet ou visible (voir **figure 33-8**). On trouve sur le marché des photomètres et des spectrophotomètres spécialement conçus pour être couplés à des colonnes chromatographiques. Les photomètres utilisent souvent les raies à 254 et 280 nm du mercure parce que de nombreux groupements fonctionnels organiques absorbent dans cette région. Des sources à deutérium ou à filament de tungstène munies de filtres interférentiels permettent également de détecter facilement des espèces absorbantes. Quelques appareils récents sont équipés de disques contenant plusieurs filtres interférentiels qui peuvent être permutés rapidement. Les spectrophotomètres sont beaucoup plus polyvalents que les photomètres et sont aussi très utilisés en CLHP. Les appareils récents utilisent des détecteurs à barrettes de diodes qui peuvent afficher un spectre complet quand un analyte sort de la colonne.

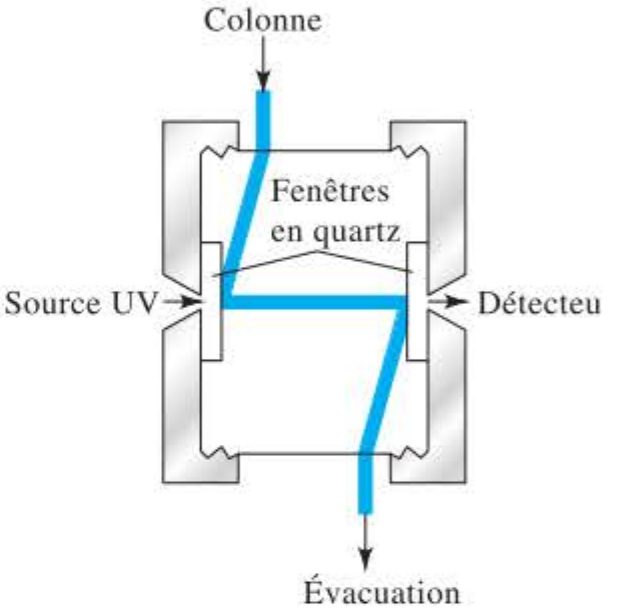


Figure 33-8 Détecteur UV-visible pour CLHP.

TABLEAU 33-1

Performances des détecteurs pour la CLHP*

Détecteur CLHP	Disponible sur le marché	Limite de détection (classique)†	Domaine linéaire (puissances de 10)‡
Absorbance	oui	10 pg	3-4
Fluorescence	oui	10 fg	5
Électrochimique	oui	100 pg	4-5
Indice de réfraction	oui	1 ng	3
Conductivité	oui	100 pg–1 ng	5
Spectrométrie de masse	oui	< 1 pg	5
IR à transformée de Fourier	oui	1 µg	3
Diffusion de la lumière	oui	1 µg	5
Activité optique	non	1 ng	4
Sélectif par élément	non	1 ng	4-5
Photoïonisation	non	< 1 pg	4

* *D'après la publication du fabricant : F. Settle, éd., Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*, Upper Saddle River, NJ : Prentice Hall, 1997 ; E. S. Yeung et R. E. Synovec, *Anal. Chem.*, **1986**, *58*, 1237A, **DOI** : 10.1021/ac00125a002.

† Les limites de détection (*mass LOD*) dépendent du composé, de l'appareil et des conditions de CLHP, mais celles que l'on donne sont les valeurs classiques obtenues avec les systèmes commerciaux disponibles.

‡ Valeurs moyennes selon les auteurs.

[2] Pour une discussion plus approfondie des détecteurs de CLHP, voir D. A. Skoog, F. J. Holler et S. R. Crouch, *Principles of Instrumental Analysis*, 6e éd., Belmont, CA : Brooks/Cole, 2007, p. 823-828.

La combinaison de la CLHP avec un détecteur à spectrométrie de masse conduit à un outil analytique très puissant, comme le montre la figure 33-7. Ces méthodes couplées chromatographie liquide/spectrométrie de masse permettent d'identifier les analytes sortant de la colonne de CLHP, comme on l'expose dans l'encadré 33-1.[3]

Un autre détecteur, très largement utilisé, mesure la variation d'indice de réfraction du solvant due à la présence des molécules d'analyte. Contrairement à la plupart des autres détecteurs cités dans le tableau 33-1, le réfractomètre n'est pas sélectif et répond à tous les solutés. L'inconvénient de ce détecteur est sa sensibilité quelque peu limitée.

ENCADRÉ 33-1

LC/MS et LC/MS/MS

La combinaison de la chromatographie liquide et de la spectrométrie de masse semble être une fusion idéale de la séparation et de la détection. Exactement comme en chromatographie gazeuse, un spectromètre de masse peut identifier des espèces lors de leur élution de la colonne chromatographique. Toutefois, il se présente des problèmes majeurs lors du couplage de ces deux techniques. On a besoin d'un échantillon gazeux pour la spectrométrie de masse, alors que ce qui sort de la colonne LC est un soluté dissous dans un solvant. Dans une première étape, il faut vaporiser le solvant. Cependant, lors de sa vaporisation, le solvant produit un volume de gaz qui est 10 à 1000 fois plus important que le gaz porteur en chromatographie gazeuse. C'est pourquoi il faut éliminer la plus grande partie du solvant. On a développé plusieurs systèmes pour résoudre le problème de l'élimination du solvant et de l'interface avec la colonne LC. À ce jour, la démarche la plus populaire consiste à utiliser une technique d'ionisation à pression atmosphérique à faible débit. La **figure 33E-1** montre le schéma d'un système LC/MS. Le système CLHP est généralement un système LC capillaire à l'échelle nano avec un débit de l'ordre du µL/min. Sinon, quelques interfaces permettent des débits de 1 à 2 mL/min, ce qui est habituel dans les conditions de CLHP conventionnelle. Les sources d'ionisation les plus courantes sont l'ionisation par électrospray et l'ionisation chimique à pression atmosphérique (voir paragraphe 29D-2). La combinaison de la CLHP et de la spectrométrie de masse permet une grande sélectivité puisque les pics non résolus peuvent être isolés en contrôlant seulement une masse choisie. La méthode LC/MS peut fournir une empreinte digitale d'un éluat particulier au lieu de se baser sur le temps de rétention, comme en CLHP conventionnelle. Cette combinaison peut aussi donner la masse molaire et l'information structurelle ainsi qu'une analyse quantitative exacte.[4]

Pour certains mélanges complexes, la combinaison de LC et MS ne permet pas d'obtenir une résolution suffisante. Dans les dernières années, on a réussi à coupler deux ou plusieurs analyseurs dans une technique appelée la spectrométrie de masse en tandem (voir paragraphe 29D-3). Lorsqu'on la combine avec la LC, la spectrométrie de masse en tandem est appelée un appareil LC/MS/MS. Les spectromètres de masse en tandem sont généralement des systèmes à triple quadripôle ou des spectromètres à piège ionique quadripolaire.

Pour obtenir une résolution meilleure qu'avec un quadripôle, on peut coupler l'analyseur de masse final en tandem avec un système MS qui peut être un spectromètre de masse à temps de vol. On peut aussi combiner des spectromètres de masse à secteur pour former des systèmes tandems. On peut faire fonctionner la résonance cyclotron ionique et les spectromètres de masse à trappe d'ions pour qu'ils ne donnent pas seulement deux étages d'analyse, mais *n* étages. Ces systèmes MS^n donnent des étapes d'analyse successivement dans un seul analyseur de masse. On les a combinés avec des systèmes LC dans des appareils LC/MS^n.

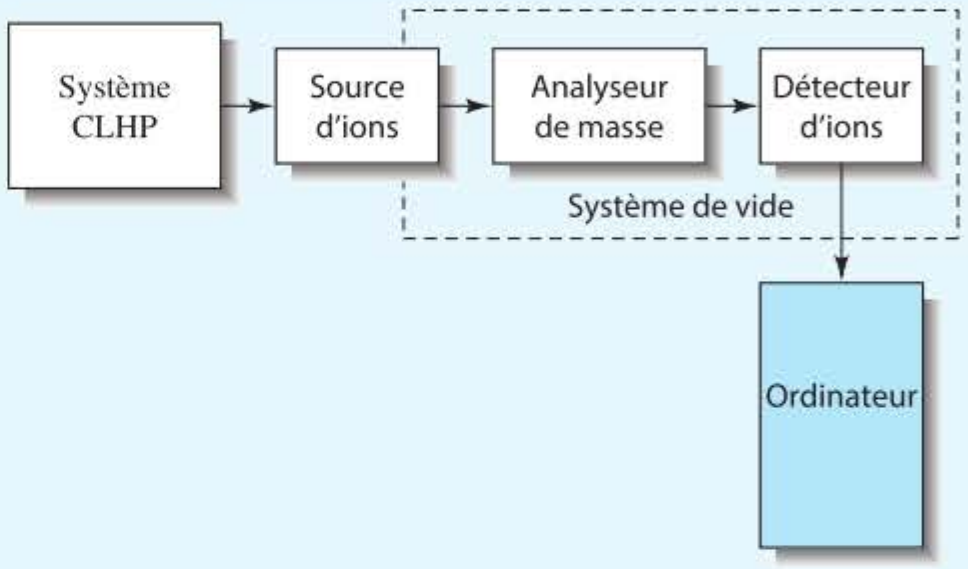


Figure 33E-1 Schéma d'un système LC/MS. L'effluent provenant de la colonne de LC est introduit dans une source d'ionisation à pression atmosphérique, comme un électrospray ou une ionisation chimique. Les ions produits sont triés par l'analyseur de masse et détectés par le détecteur d'ions.

[3] Voir W. M. A. Niessen, *Liquid Chromatography-Mass Spectrometry*, 3e éd., Boca Raton : CRC Press, 2006 ; R. E. Ardrey, *Liquid Chromatography-Mass Spectrometry : An Introduction*, Chichester, UK : Wiley, 2003.

[4] Pour une revue des systèmes commerciaux LC/MS, voir B. E. Erickson, *Anal. Chem.*, **2000,** *72,* 711A, **DOI** : 10.1021/ac0029758.

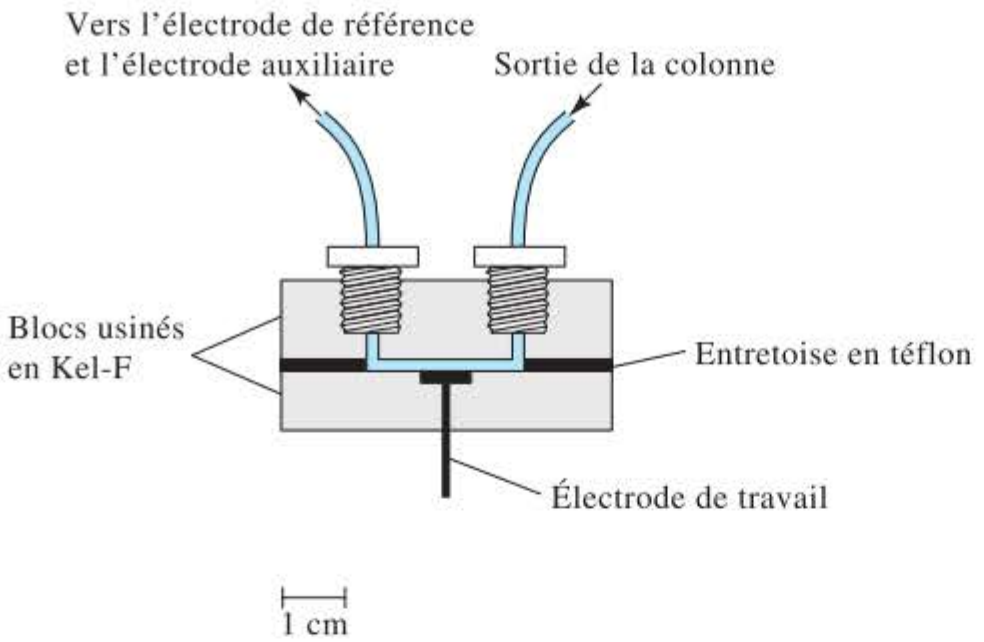


Figure 33-9 Cellule ampérométrique à couche mince pour CLHP.

On a également développé plusieurs détecteurs qui effectuent des mesures potentiométriques, conductométriques ou voltampérométriques. La **figure 33-9** montre l'exemple d'un détecteur ampérométrique.

33B LA CHROMATOGRAPHIE DE PARTAGE

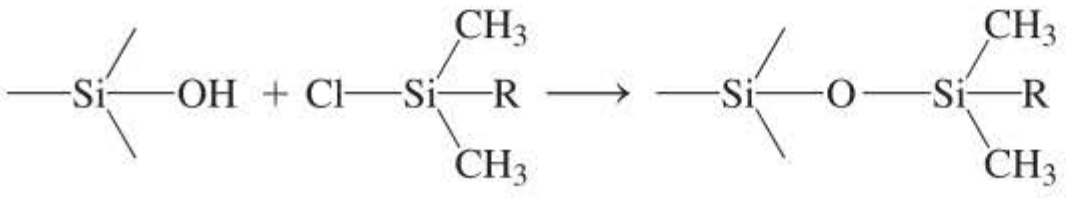
Le type de CLHP le plus utilisé est la **chromatographie de partage** dans laquelle la phase stationnaire est un second liquide qui est non miscible avec la phase mobile liquide. On peut subdiviser la chromatographie de partage en chromatographie **liquide-liquide** et **liquide-phase greffée**, la différence résidant dans la manière dont on fixe la phase stationnaire sur les particules du support. Dans la chromatographie de partage liquide-liquide, le liquide est fixé par adsorption physique, alors qu'il est attaché par liaisons chimiques dans la chromatographie à phase greffée. À l'origine, la chromatographie de partage était exclusivement du type liquide-liquide, alors que ce sont actuellement les supports à phase greffée qui prédominent en raison de leur plus grande stabilité et de leur compatibilité avec le gradient d'élution. À ce jour, les séparations liquide-liquide ne sont plus réservées qu'à certaines applications particulières. Dans ce paragraphe, on limite la discussion à la chromatographie de partage à phase greffée.[5]

En **chromatographie de partage liquide-liquide**, la phase stationnaire est un solvant qui est immobilisé par adsorption sur la surface des particules du support.

En **chromatographie de partage liquide-phase greffée**, la phase stationnaire est une espèce organique qui est attachée par des liaisons chimiques à la surface des particules du support.

33B-1 Les supports à phase greffée

La plupart des supports à phase greffée sont préparés par la réaction d'un organochlorosilane avec les groupements —OH formés sur la surface de particules de silice par hydrolyse dans l'acide chlorhydrique dilué et chaud. Le produit est un organosiloxane. La réaction d'un groupement SiOH à la surface d'une particule peut s'écrire où R est



[5] Pour un exposé sur les mécanismes de rétention en chromatographie à phase greffée, voir J. G. Dorsey et W. T. Cooper, *Anal. Chem.*, **1994,** *66,* 857A, **DOI** : 10.1021/ac00089a002.

souvent un groupement linéaire *n*-octyle ou *n*-octadécyle. On a greffé d'autres groupements fonctionnels organiques sur des surfaces de silice, notamment des amines aliphatiques, des éthers, des nitriles et des hydrocarbures aromatiques. On dispose ainsi de nombreuses polarités différentes pour la phase stationnaire.

33B-2 Les supports à phase normale et à phase inversée

En **chromatographie de partage à phase normale**, la phase stationnaire est polaire et la phase mobile non polaire. En **chromatographie de partage à phase inversée**, les polarités de ces phases sont inversées.

En chromatographie de partage à phase normale, l'analyte le moins polaire est élué en premier. En chromatographie à phase inversée, l'analyte le moins polaire est élué en dernier.

On peut distinguer deux types de chromatographie de partage selon les polarités relatives des phases mobile et stationnaire. Les premiers travaux de chromatographie liquide utilisaient des phases stationnaires très polaires comme le triéthylèneglycol ou l'eau ; un solvant relativement non polaire, tel que l'hexane ou l'éther *i*-propylique, servait alors de phase mobile. Pour des raisons historiques, ce type de chromatographie s'appelle maintenant **chromatographie à phase normale**. En **chromatographie à phase inversée**, la phase stationnaire est non polaire, souvent un hydrocarbure, et la phase mobile est un solvant relativement polaire (comme l'eau, le méthanol, l'acétonitrile ou le tétrahydrofuranne).[6]

En chromatographie à phase normale, le constituant le *moins* polaire est élué le premier ; l'*augmentation* de polarité de la phase mobile *réduit* son temps d'élution. Par contre, dans la méthode à phase inversée, le constituant le *plus* polaire est élué le premier et l'*augmentation* de polarité de la phase mobile *allonge* son temps d'élution.

On estime que plus des trois quarts des séparations par CLHP s'effectuent actuellement sur des supports de silices greffées octyle ou octadécyle en phase inversée. Sur ces colonnes, les longues chaînes hydrocarbonées sont alignées parallèlement les unes aux autres et perpendiculairement à la surface des particules, ce qui produit une surface hydrocarbonée hérissée, non polaire. La phase mobile utilisée pour ces supports est souvent une solution aqueuse contenant diverses concentrations d'autres solvants tels que le méthanol, l'acétonitrile ou le tétrahydrofuranne.

La **chromatographie de paires d'ions** est un cas particulier de chromatographie à phase inversée dans laquelle on sépare des espèces facilement dissociables sur des colonnes à phase inversée. Dans ce type de chromatographie, on ajoute à la phase mobile un sel organique contenant un contre-ion organique de grande taille, comme un ion ammonium quaternaire ou alkyl sulfonate, qui est le réactif formant une paire d'ions. On a proposé deux mécanismes de séparation. Dans le premier, le contre-ion forme une paire non chargée avec un ion de soluté de charge opposée dans la phase mobile. Cette paire d'ions se sépare dans la phase stationnaire non polaire, avec des rétentions différentielles des solutés basées sur l'affinité de la paire d'ions pour les deux phases. Autrement, le contre-ion est fortement retenu par la phase stationnaire normalement neutre et communique sa charge à cette phase. La séparation des ions de soluté organique de charge opposée se produit alors par formation de paires d'ions complexes réversibles, les solutés qui sont retenus le plus fort formant les complexes les plus stables avec la phase stationnaire. À l'aide de cette chromatographie, on peut même réussir à séparer des composés ioniques et non ioniques dans le même échantillon. La **figure 33-10** illustre la séparation de composés ioniques et non ioniques en utilisant des alkyl sulfonates de diverses longueurs de chaînes comme réactifs de formation de paires. Notez que le mélange des alkyl sulfonates en C_5 et en C_7 donne les meilleures séparations.

Modèle moléculaire de l'octyldécylsiloxane.

33B-3 Le choix des phases mobiles et stationnaires

Pour être efficace, la chromatographie de partage requiert un équilibre judicieux entre les forces intermoléculaires qu'impliquent les trois acteurs du processus de

[6] Pour une discussion détaillée de la CLHP à phase inversée, voir L. R. Snyder, J. J. Kirkland et J. W. Dolan, *Introduction to Modern Liquid Chromatography*, 3e éd., Ch. 6-7, Hoboken, NJ : Wiley, 2010.

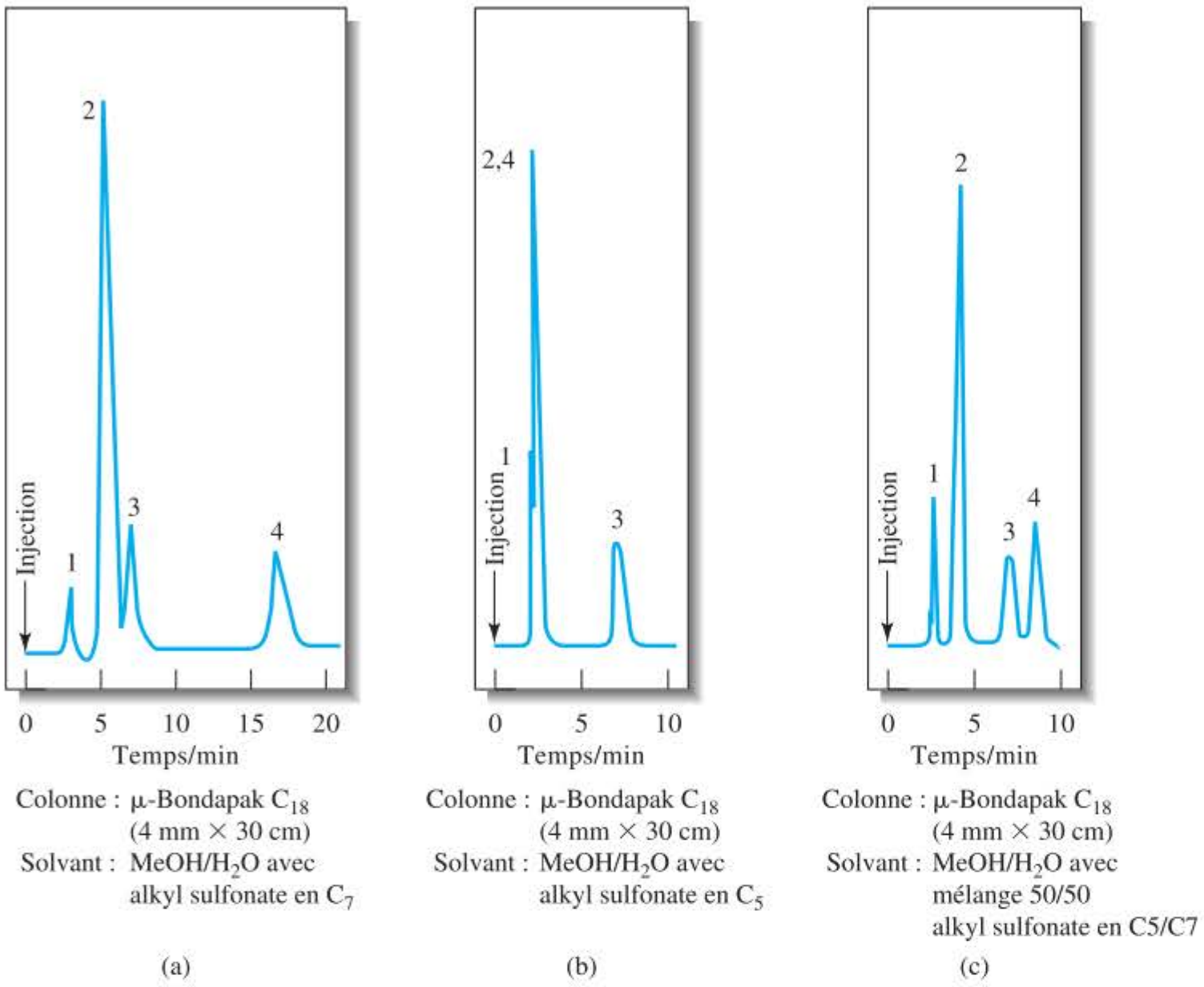
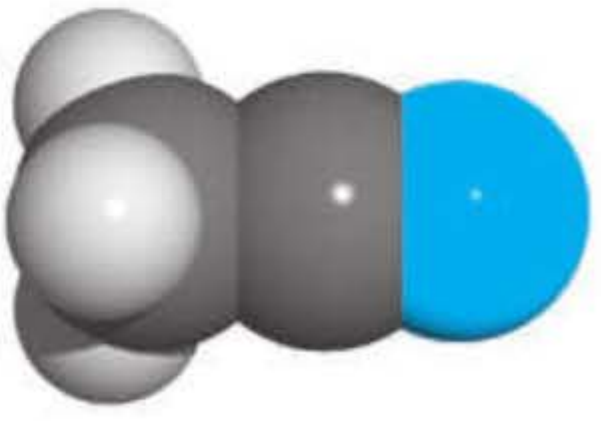


Figure 33-10 Chromatogrammes illustrant la séparation de mélanges de composés ioniques et non ioniques par chromatographie de paires d'ions. Composés : (1) niacinamide, (2) pyridoxine, (3) riboflavine, (4) thiamine. À pH 3,5, le niacinamide est fortement dissocié, alors que la riboflavine est non ionique. La pyridoxine et la thiamine sont faiblement dissociées. Colonne : μ-Bondapak C_{18}, 4 mm × 30 cm. Phase mobile : (a) $MeOH/H_2O$ avec alkyl sulfonate en C_7 ; (b) $MeOH/H_2O$ avec alkyl sulfonate en C_5 ; (c) $MeOH/H_2O$ avec mélange 1:1 de alkyl sulfonate en C_5 et C_7. (Document de Waters Corp., Milford, MA.)

séparation : l'analyte, la phase mobile et la phase stationnaire. On peut classer ces forces intermoléculaires qualitativement en termes de polarité relative de chacun des trois. En général, la polarité des groupements fonctionnels organiques usuels augmente dans l'ordre : hydrocarbures < éthers < cétones < aldéhydes < amides < alcools. L'eau est plus polaire que les composés qui contiennent l'un des groupements fonctionnels précédents.

L'ordre des polarités des solvants en phase mobile commune est eau > acétonitrile > méthanol > éthanol > tétrahydrofuranne > propanol > cyclohexane > hexane.

Souvent, lors du choix d'une colonne et d'une phase mobile, on adapte la polarité de la phase stationnaire à celle des analytes ; on utilise ensuite une phase mobile dont la polarité est extrêmement différente. Cette procédure est généralement plus efficace que celle où les polarités de l'analyte et de la phase mobile sont voisines, mais différentes de celle de la phase stationnaire. Dans ce cas, la phase stationnaire ne peut guère retenir l'analyte et les temps de rétention deviennent trop courts. À l'autre extrême, si les polarités de l'analyte et de la phase stationnaire sont trop voisines, les temps de rétention requis deviennent anormalement longs.



Modèle moléculaire de l'acétonitrile. L'acétonitrile ($CH_3C{\equiv}N$) est un solvant organique largement utilisé. On l'emploie comme phase mobile en chromatographie liquide car il est plus polaire que le méthanol, mais moins polaire que l'eau.

33B-4 Applications

La **figure 33-11** montre des exemples de chromatographie de partage à phase greffée appliqués à la séparation d'additifs de limonade et d'insecticides organophosphorés. Le **tableau 33-2** illustre la grande variété d'échantillons que cette technique permet d'étudier.

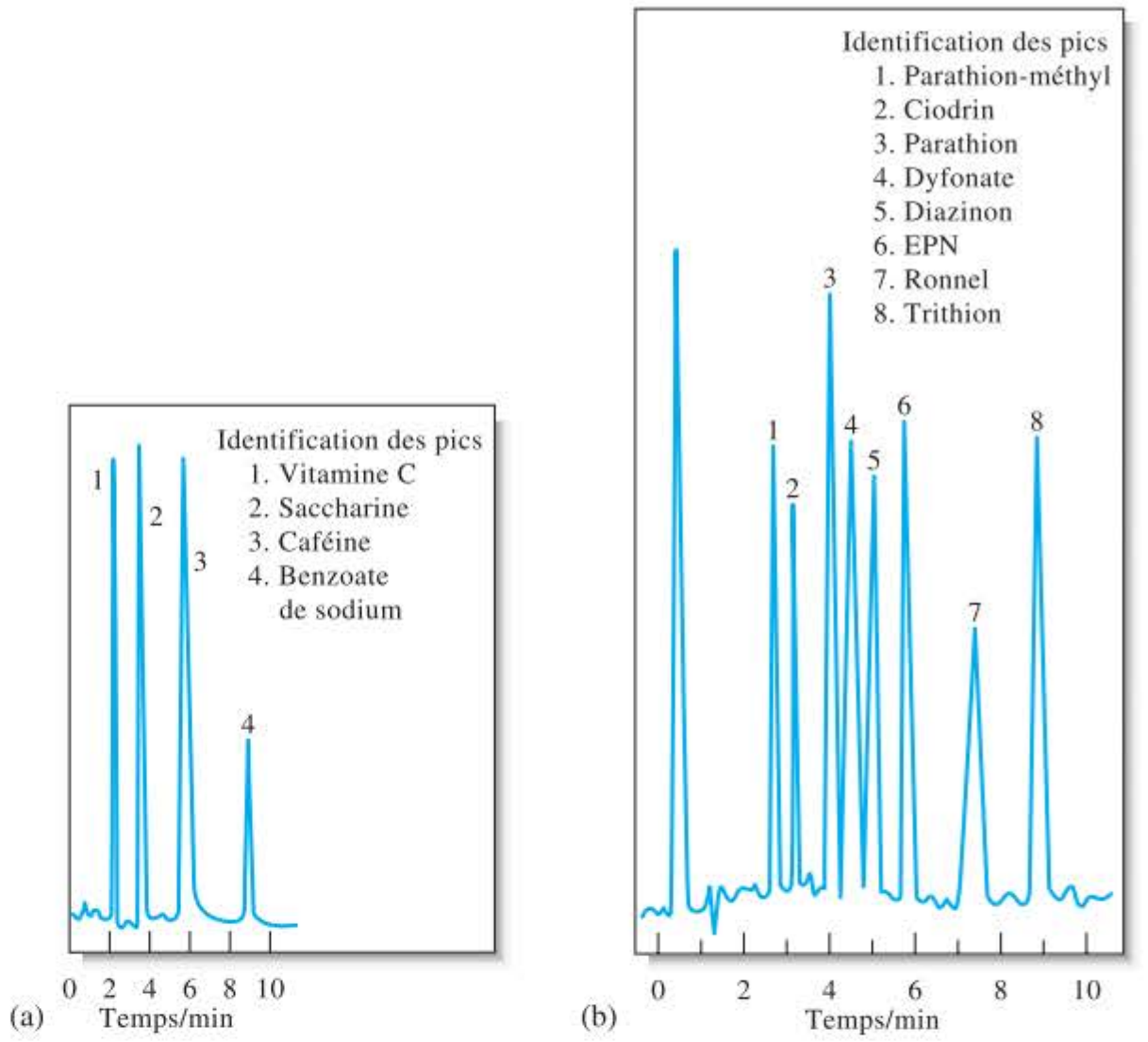


Figure 33-11 Applications de chromatographie liquide à phase greffée. (a) Additifs de limonade. Colonne 4,6 × 250 mm avec remplissage à phase greffée polaire (cyano). Élution isocratique par 6% HOAc/94% H_2O. Débit : 1,0 mL/min. (Document de BTR Separations, une filiale de DuPont ConAgra.) (b) Insecticides organophosphorés. Colonne 4,5 × 250 mm avec particules de 5 µm à phase greffée en C_8. Gradient d'élution : de 67% CH_3OH/33% H_2O à 80% CH_3OH/20% H_2O. Débit : 2 mL/min. Les deux sont utilisés avec des détecteurs UV à 254 nm.

TABLEAU 33-2

Applications de la chromatographie de partage à haute performance

Domaine	Exemples de mélanges à séparer
Pharmaceutique	Antibiotiques, sédatifs, stéroïdes, analgésiques
Biochimique	Acides aminés, protéines, hydrates de carbone, lipides
Alimentaire	Édulcorants artificiels, antioxydants, aflatoxines, additifs
Industrie chimique	Aromatiques condensés, surfactants, combustibles pour fusée, colorants
Pollution	Pesticides, herbicides, phénols, biphényles polychlorés (PCB)
Chimie légale	Médicaments, poisons, alcool du sang, stupéfiants
Analyse médicale	Acides biliaires, métabolites de médicaments, extraits d'urine, œstrogènes

33C LA CHROMATOGRAPHIE D'ADSORPTION

En **chromatographie d'adsorption**, les analytes sont adsorbés à la surface d'un support polaire.

En chromatographie d'adsorption, la phase mobile est usuellement un solvant organique ou un mélange de solvants organiques ; la phase stationnaire est constituée de particules finement divisées de silice ou d'alumine.

La chromatographie d'adsorption, ou liquide-liquide, est la forme classique de chromatographie liquide introduite par Tswett au début du vingtième siècle. Suite au chevauchement important entre la chromatographie de partage à phase normale et la chromatographie d'adsorption, de nombreux principes et de techniques appliqués dans la première méthode s'appliquent à la seconde. En fait, dans beaucoup de séparations à phase normale, la rétention est régie par des processus d'adsorption/déplacement.

La silice et l'alumine finement divisées sont les seules phases stationnaires utilisées en chromatographie d'adsorption. Dans la plupart des cas, on préfère la silice car elle a une plus grande capacité. Les propriétés d'adsorption de ces deux supports sont semblables. Pour chacun d'entre eux, le temps de rétention augmente avec la polarité de l'analyte.

Comme les phases stationnaires greffées sont polyvalentes et facilement disponibles, au cours des dernières années, on a observé une diminution de la chromatographie d'adsorption traditionnelle avec des phases stationnaires solides en faveur de la chromatographie à phase normale.

33D LA CHROMATOGRAPHIE PAR ÉCHANGE D'IONS

Dans le paragraphe 31D, on décrit quelques applications des résines échangeuses d'ions dans les séparations analytiques. De plus, on utilise ces matériaux comme phases stationnaires pour la chromatographie liquide, où on les emploie pour séparer des espèces chargées. La chromatographie par échange d'ions, telle qu'elle est pratiquée à ce jour, a d'abord été développée au milieu des années 1970 lorsqu'on a montré que des mélanges d'anions ou de cations pouvaient être séparés sur des colonnes CLHP remplies de résines échangeuses d'anions ou échangeuses de cations. À cette époque, on effectuait généralement la détection par des mesures de conductivité, ce qui n'était pas idéal à cause des concentrations élevées en électrolyte dans la phase mobile. Le développement de colonnes à faible capacité d'échange a permis d'utiliser des phases mobiles à faible force ionique dont la teneur en ions pouvait ensuite être encore réduite (par suppression ionique). Actuellement, on dispose de plusieurs autres types de détecteurs pour la chromatographie par échange d'ions, notamment spectrophotométriques et électrochimiques.[7]

Deux types de chromatographie ionique s'utilisent couramment : **avec suppresseur** et **à colonne unique**. Elles diffèrent par la méthode utilisée pour empêcher la conductivité de l'électrolyte éluant d'interférer avec la mesure de la conductivité de l'électrolyte.

33D-1 La chromatographie par échange d'ions avec suppresseur

Les détecteurs de conductivité ont un grand nombre des propriétés du détecteur idéal. Ils peuvent être très sensibles, leur réponse aux espèces chargées est universelle et, en général, ils répondent de manière prévisible aux variations de concentration. De plus, le maniement de ces détecteurs est simple, ils sont peu coûteux à construire et à entretenir, faciles à miniaturiser et peuvent fonctionner longtemps sans problème. La seule limitation à l'utilisation des détecteurs de conductivité, qui a retardé leur application générale à la chromatographie ionique jusqu'au milieu des années 1970, était due aux concentrations élevées en électrolyte requises pour pouvoir mener l'élution en un temps raisonnable. Par conséquent, la conductivité des constituants de la phase mobile peut masquer celle des ions d'analyte, ce qui réduit considérablement la sensibilité du détecteur.

Le détecteur conductométrique est particulièrement bien adapté à la chromatographie par échange d'ions.

En 1975, ce problème a été résolu par l'introduction d'une **colonne de neutralisation de l'éluant** placée à la sortie de la colonne échangeuse d'ions.[8] La colonne de neutralisation est remplie d'une deuxième résine échangeuse d'ions qui transforme les ions de l'éluant en une espèce moléculaire peu dissociée, sans modifier la conductivité due aux ions d'analyte. Par exemple, si l'on doit séparer et doser des cations, on choisit l'acide chlorhydrique comme éluant, et la colonne de neutralisation est une résine échangeuse d'anions sous forme hydroxyde. Le produit de la réaction dans la colonne de suppression est de l'eau :

$$H^+(aq) + Cl^-(aq) + \text{résine}^+OH^-(s) \rightarrow \text{résine}^+Cl^-(s) + H_2O$$

Les cations d'analyte ne sont pas retenus par cette deuxième colonne.

---

[7] Pour une brève revue de la chromatographie par échange d'ions, voir J. S. Fritz, *Anal. Chem.*, **1987**, *59*, 335A, **DOI** : 10.1021/ac00131a002 ; P. R. Haddad, *Anal. Chem.*, **2001**, *73*, 266A, **DOI** : 10.1021/ac012440u. Pour une description détaillée de la méthode, voir H. Small, *Ion Chromatography*. New York : Plenum Press, 1989 ; J. S. Fritz et D. T. Gjerde, *Ion Chromatography*, 4e éd., Weinheim, Germany : Wiley-VCH, 2009.

[8] H. Small, T. S. Stevens et W. C. Bauman, *Anal. Chem.*, **1975**, *47*, 1801, **DOI** : 10.1021/ac60361a017.

Pour la séparation des anions, la colonne de neutralisation est une résine échangeuse de cations sous forme acide et l'éluant est du carbonate ou de l'hydrogénocarbonate de sodium. La réaction dans la colonne de suppression est

$$Na^+(aq) + HCO_3^-(aq) + \text{résine}^-H^+(s) \rightarrow \text{résine}^-Na^+(s) + H_2CO_3(aq)$$

L'acide carbonique, très peu dissocié, ne contribue pratiquement pas à la conductivité.

Dans la **chromatographie ionique avec suppression**, la colonne échangeuse d'ions est suivie d'une **colonne de suppression** ou d'une **membrane de suppression** qui transforme en éluant ionique en une espèce non ionique qui n'interfère pas lors de la détection conductométrique des ions d'analyte.

Un inconvénient des anciennes colonnes de neutralisation résultait de la nécessité de les régénérer périodiquement (en général, toutes les 8 à 10 heures) afin d'en rétablir le support sous sa forme acide ou basique initiale. Toutefois, depuis les années 1980, on dispose de suppresseurs à micromembranes qui opèrent en continu.[9] Par exemple, s'il faut éliminer du carbonate ou de l'hydrogénocarbonate de sodium, on fait passer l'éluant sur une série de membranes échangeuses de cations ultraminces qui le séparent d'une solution acide de régénération qui s'écoule à contre-courant. Les ions Na^+ de l'éluant s'échangent avec les ions H^+ à la surface interne de la membrane et diffusent ensuite vers l'autre surface où ils s'échangent avec les ions H^+ de la solution acide de régénération. Les ions H^+ de cette solution migrent dans le sens opposé afin de conserver l'électroneutralité. Les séparateurs à micromembranes permettent d'enlever pratiquement tous les ions Na^+ d'une solution de NaOH 0,1 M avec un débit d'éluent de 2 mL/min.

La **figure 33-12** montre deux applications de la chromatographie ionique basées sur une colonne de neutralisation et un détecteur conductométrique. Dans les deux cas, la concentration des ions était de l'ordre du ppm ; le volume d'échantillon était de 50 µL dans un cas et de 100 µL dans l'autre. Cette méthode est particulièrement importante pour l'analyse des anions, car il n'y en a aucune autre aussi rapide et commode pour traiter ce type de mélange.

Concentrations/ppm	
F^-	3
Formiate	8
BrO_3^-	10
Cl^-	4
NO_2^-	10
HPO_4^{2-}	30
Br^-	30
NO_3^-	30
SO_4^{2-}	25

Concentrations/ppm	
Ca^{2+}	3
Mg^{2+}	3
Sr^{2+}	10
Ba^{2+}	25

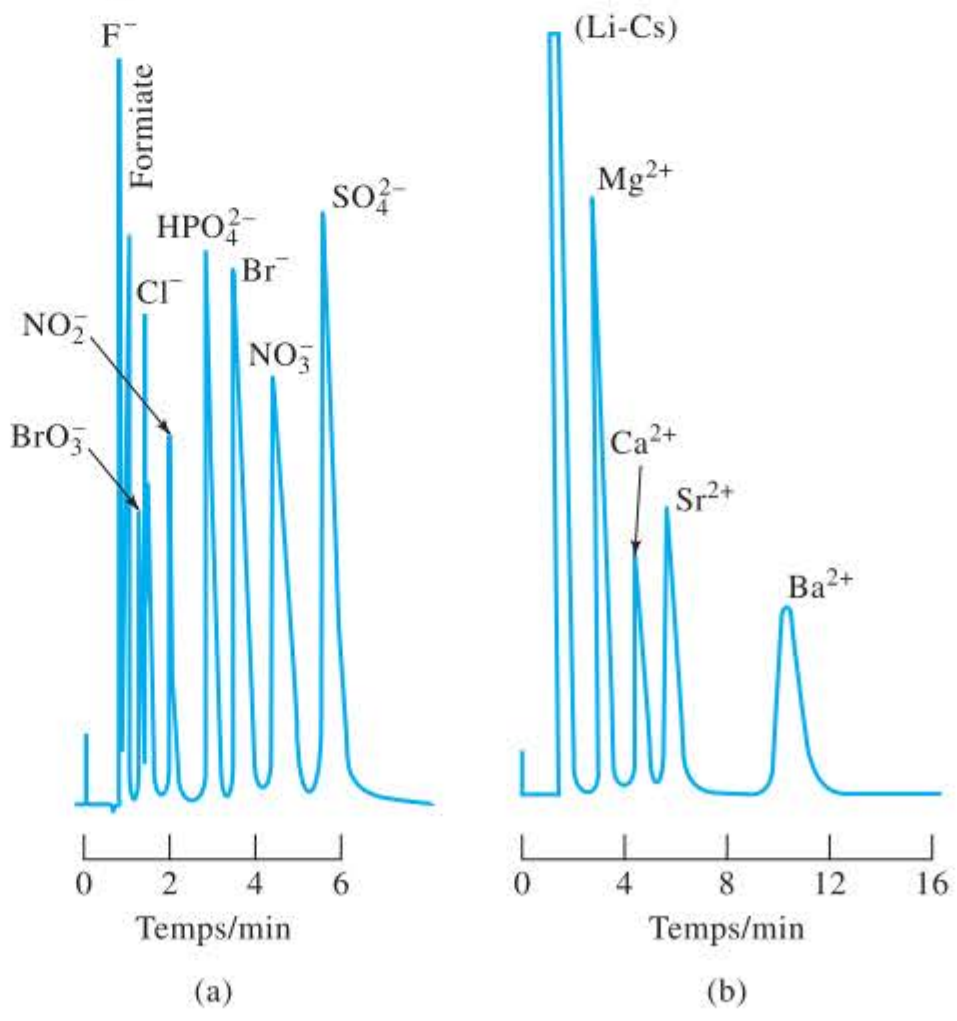


Figure 33-12 Applications de chromatographie par échange d'ions. (a) Séparation d'anions sur une colonne échangeuse d'anions. Éluant : $NaHCO_3$ 0,0028 M/Na_2CO_3 0,0023 M. Taille de l'échantillon : 50 µL. (b) Séparation d'alcalino-terreux sur une colonne échangeuse de cations. Éluent : dihydrochlorure de phénylènediamine 0,025 M/HCl 0,0025 M. Taille de l'échantillon : 100 µL. (Document de Dionex, Sunnyvale, CA.)

[9] J. S. Fritz et D. T. Gjerde, *Ion Chromatography*, 4e éd., *ch. 6-7,* Weinheim, Germany : Wiley-VCH, 2009.

33D-2 La chromatographie ionique à colonne unique

On a aussi mis sur le marché des appareils de chromatographie ionique qui ne requièrent pas de colonne de neutralisation. Leur fonctionnement est basé sur la mesure des petites différences de conductivité qui existent entre les ions élués et les ions prépondérants de l'éluant. Pour amplifier ces différences, on utilise des échangeurs à faible capacité, ce qui permet d'opérer avec des solutions diluées d'éluant. De plus, on choisit des éluants qui ont une faible conductivité équivalente.

La chromatographie ionique à colonne unique offre l'avantage de ne pas nécessiter d'équipement spécial de suppression. Toutefois, dans le cas du dosage des anions, cette méthode est moins sensible que celle utilisant une colonne de neutralisation.

Dans la **chromatographie ionique à colonne unique**, les ions d'analyte sont séparés sur des échangeurs d'ions à faible capacité à l'aide d'un éluant à faible force ionique qui n'interfère pas lors de la détection conductométrique des ions d'analyte.

33E LA CHROMATOGRAPHIE D'EXCLUSION STÉRIQUE

La chromatographie d'exclusion stérique, ou filtration de gel, est une technique puissante qui est surtout utilisée pour les espèces de masse molaire élevée.[10] Les supports pour la chromatographie d'exclusion sont constitués de petites (≈ 10 µm) particules de silice ou de polymère contenant un réseau de pores uniformes dans lesquels les molécules de soluté et de solvant peuvent diffuser. Lorsqu'elles circulent dans les pores, les molécules sont littéralement piégées et extraites de la phase mobile. La durée moyenne de séjour des molécules d'analyte dépend de leur taille relative. Les molécules qui sont nettement plus grandes que la taille moyenne des pores du support en sont exclues et ne sont donc pas retenues ; en fait, elles progressent dans la colonne à la vitesse de la phase mobile. Les molécules qui sont nettement plus petites que les pores peuvent pénétrer dans leur labyrinthe et y rester piégées le plus longtemps ; elles sont les dernières à être éluées. Entre ces deux extrêmes se situent les molécules de taille intermédiaire dont le taux de pénétration dans les pores du support dépend de leur diamètre. Le fractionnement de ce groupe dépend directement de la taille des molécules et, dans une certaine mesure, de leur forme. Notez que les séparations par exclusion diffèrent des autres méthodes chromatographiques en ce qu'elles ne font intervenir aucune interaction physique ou chimique entre l'analyte et la phase stationnaire. En fait, on essaie d'éviter ces interactions parce qu'elles réduisent l'efficacité de la colonne. Notez également que, contrairement aux autres formes de chromatographie, il y a une limite supérieure du temps de rétention parce qu'aucun analyte n'est retenu plus longtemps que les petites molécules qui traversent directement la phase stationnaire.

En **chromatographie d'exclusion**, la séparation est basée sur la taille moléculaire.

33E-1 Remplissage des colonnes

On trouve deux types de remplissages pour les colonnes d'exclusion : des billes de polymère et des particules à base de silice, qui ont tous deux des diamètres de 5 à 10 µm. Les particules de silice sont plus rigides, ce qui facilite le remplissage et autorise des pressions plus élevées. Elles sont aussi plus stables, permettent un grand choix de solvants et assurent un équilibre plus rapide avec de nouveaux solvants.

---

[10] Pour des monographies sur ce sujet, voir A. Striegel, W. W. Yau, J. J. Kirkland et D. D. Bly, *Modern Size Exclusion Chromatography : Practice of Gel Permeation and Gel Filtration Chromatography*, 2e éd., Hoboken, NJ : Wiley, 2009 ; C. S. Wu, éd.. *Handbook of Size Exclusion Chromatography*, 2e éd., New York : Dekker, 2004 ; C. S. Wu, éd., *Column Handbook for Size Exclusion Chromatography*, San Diego : Academic Press, 1999.

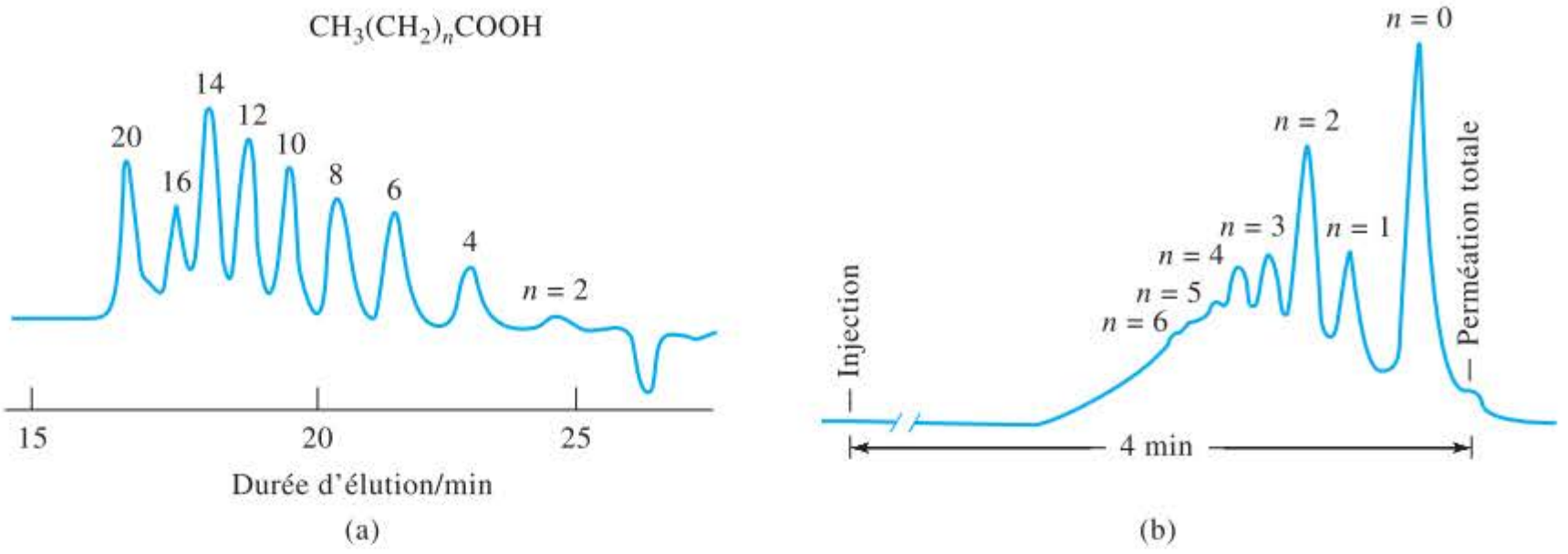


Figure 33-13 Applications de la chromatographie d'exclusion stérique. (a) Séparation d'acides gras. Colonne : base de polystyrène, 7,5 × 600 mm. Phase mobile : tétrahydrofuranne. (b) Analyse d'une résine époxy commerciale. (n = nombre d'unités monomériques dans le polymère). Colonne : silice poreuse, 6,2 × 250 mm. Phase mobile : tétrahydrofuranne. (Adapté d'après BTR Separations, une filiale de DuPont ConAgra.)

La **filtration de gel** est une chromatographie d'exclusion sur un support hydrophile qui est utilisée pour séparer des espèces polaires.

La **perméation de gel** est une chromatographie d'exclusion sur un support hydrophobe qui est utilisée pour séparer des espèces non polaires.

On trouve sur le marché de nombreux remplissages pour les colonnes d'exclusion. Les matériaux hydrophiles s'utilisent avec les phases mobiles aqueuses et les matériaux hydrophobes avec les solvants organiques non polaires. La chromatographie basée sur les supports hydrophiles est parfois appelée **filtration de gel**, alors que pour les techniques basées sur des supports hydrophobes, on parle de **perméation de gel**. Dans les deux cas, on dispose d'une large gamme de diamètres de pores. En général, un support donné permet de couvrir un domaine de masses molaires qui s'étend sur 2 à 2,5 puissances de dix. Les masses molaires moyennes correspondant à un support donné peuvent aller de quelques centaines à plusieurs millions.

33E-2 Applications

La **figure 33-13** illustre des applications de la chromatographie d'exclusion. Les deux chromatogrammes ont été obtenus avec des supports hydrophobes et du tétrahydrofuranne comme éluant. Sur la figure 33-13a, on montre la séparation d'acides gras de masses molaires M comprises entre 116 et 344. Sur la figure 33-13b, l'échantillon était une résine époxy commerciale dans laquelle chaque unité monomère avait une masse molaire de 280 (n = nombre d'unités de monomère).

Une autre application importante de la chromatographie d'exclusion est la détermination rapide des masses molaires, ou de leur distribution, de hauts polymères ou de produits naturels. La clé de cette analyse réside dans un étalonnage exact de la masse molaire. Ces étalonnages s'effectuent à l'aide d'étalons de masse molaire connue (méthode de la position du pic) ou par la « méthode d'étalonnage universelle ». Cette dernière repose sur le principe que le produit de la viscosité moléculaire intrinsèque η et de la masse molaire M est proportionnel au volume hydrodynamique (volume effectif incluant la coque de solvatation). Idéalement, les molécules se séparent en chromatographie d'exclusion selon leur volume hydrodynamique. On peut donc obtenir une courbe d'étalonnage universelle en portant $\log[\eta M]$ en fonction du volume de rétention V_r, où $V_r = t_r \times F$. Sinon, on peut effectuer un étalonnage absolu en utilisant un détecteur sensible à la masse molaire comme un détecteur de diffusion de la lumière à petit angle.

L'encadré 33-2 illustre comment on peut utiliser la chromatographie d'exclusion pour séparer des fullerènes.

ENCADRÉ 33-2

Séparation des fullerènes par chromatographie

Nos idées sur la nature de la matière sont souvent profondément influencées par le hasard des découvertes. Aucun événement récent n'a autant frappé l'imagination du public et de la communauté scientifique que la découverte fortuite en 1985 de la molécule C_{60} en forme de ballon de football. Cette molécule, représentée sur la **figure 33E-3**, sa cousine C_{70}, ainsi que d'autres molécules semblables découvertes depuis 1985, sont appelées des **fullerènes**, ou parfois des **footballènes**.[11] Le nom de ces composés rend hommage au célèbre architecte R. Buckminster Fuller, le créateur de nombreux bâtiments à dôme géodésique qui ont la même structure hexagonale-pentagonale que les fullerènes. Depuis leur découverte, des milliers de groupes de recherche dans le monde ont étudié diverses propriétés chimiques et physiques de ces molécules extrêmement stables qui représentent une troisième forme allotropique du carbone en plus du graphite et du diamant.

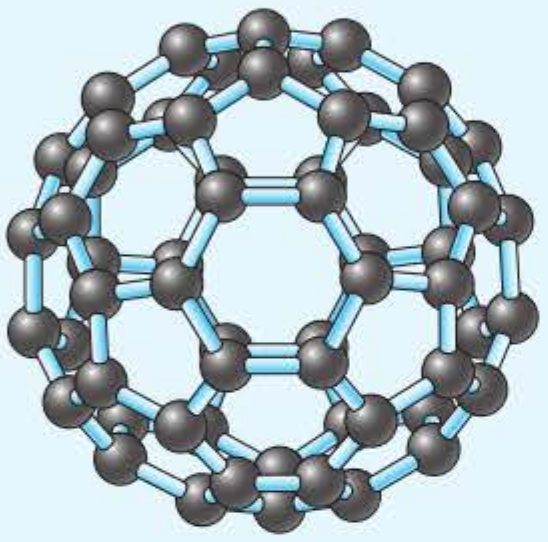


Figure 33E-2 Le fullerène C_{60}.

La préparation des fullerènes est relativement simple. Lorsqu'on forme un arc de courant alternatif entre deux électrodes de carbone dans un flux d'hélium, la suie qui se forme est riche en C_{60} et C_{70}. Bien que sa préparation soit aisée, la séparation et la purification de plus de quelques milligrammes de C_{60} s'est révélée longue et onéreuse. Des quantités relativement importantes de fullerènes ont été séparées par chromatographie d'exclusion.[12] Les fullerènes sont extraits de la suie préparée comme on l'a mentionné ci-dessus et injectés sur une colonne Ultrastyragel 500 Å de 199 mm × 30 cm (*Waters Corp., Milford, MA*), en utilisant du toluène comme phase mobile et un détecteur UV-visible pour suivre la séparation. La **figure 33E-3** montre un exemple de chromatogramme. Les pics du chromatogramme sont identifiés avec leur temps de rétention.

Notez que C_{60} s'élue avant C_{70} et les fullerènes d'ordre supérieur, ce qui est contraire au résultat attendu : la plus petite molécule, C_{60}, devrait être mieux retenue que C_{70} et les fullerènes d'ordre supérieur. On a suggéré que l'interaction

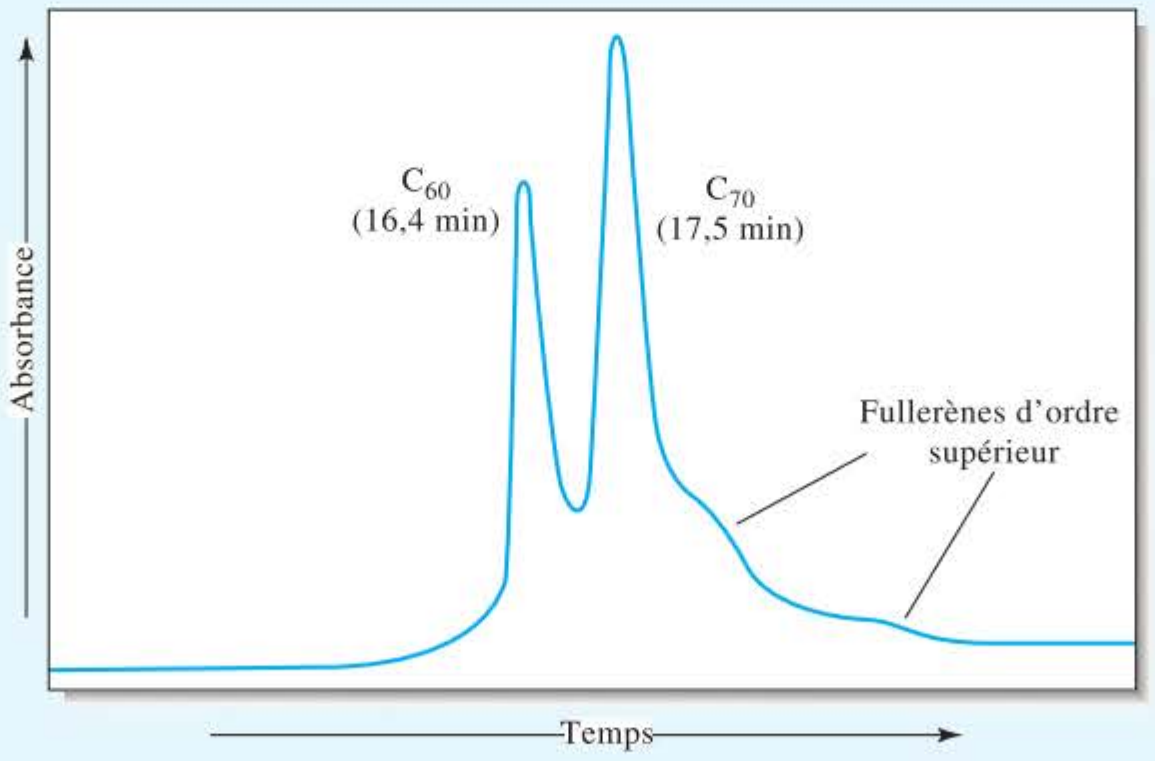


Figure 33E-3 Séparation de fullerènes.

[11] R. F. Curl et R. E. Smalley, *Scientific American*, **1991**, *265* (4), 54.
[12] M. S. Meier et J. P. Selegue, *J. Org. Chem.*, **1992**, *57*, 1924, **DOI** : 10.1021/jo00032a057 ; A. Gugel et K. Mullen, *J. Chromatogr. A*, **1993**, *628*, 23, **DOI** : 10.1016/0021-9673(93)80328-6.

entre les molécules de soluté et le gel se produisait à la surface du gel plutôt que dans ses pores. Puisque C_{70} et les fullerènes d'ordre supérieur ont de plus grandes aires que C_{60}, ces molécules sont mieux retenues à la surface du gel et s'éluent donc après C_{60}. Avec un appareil automatisé, cette méthode de séparation permet de préparer en 24 h plusieurs grammes de C_{60} pur à 99,8% à partir de 5 à 10 g d'un mélange de C_{60} et C_{70}. Ces quantités de C_{60} permettent d'étudier la chimie et la physique de dérivés de cette forme intéressante et inhabituelle du carbone.

En plus de l'exclusion stérique, on a utilisé la CLHP avec une phase stationnaire de silice greffée par un groupement fonctionnel octadécyle (ODS), pour la séparation des fullerènes.[13] On a utilisé des phases ODS tant polymérique que monomérique, et on a obtenu une meilleure sélectivité qu'avec d'autres phases. La **figure 33E-4** montre la séparation préparative d'un échantillon de suie non traitée et d'une fraction de fullerènes d'ordre supérieur sur une colonne ODS polymérique. Il s'agit d'une des premières séparations de fullerènes individuels d'ordre supérieur. Notez l'excellente résolution par rapport à la séparation par exclusion stérique de la figure 33E-3.

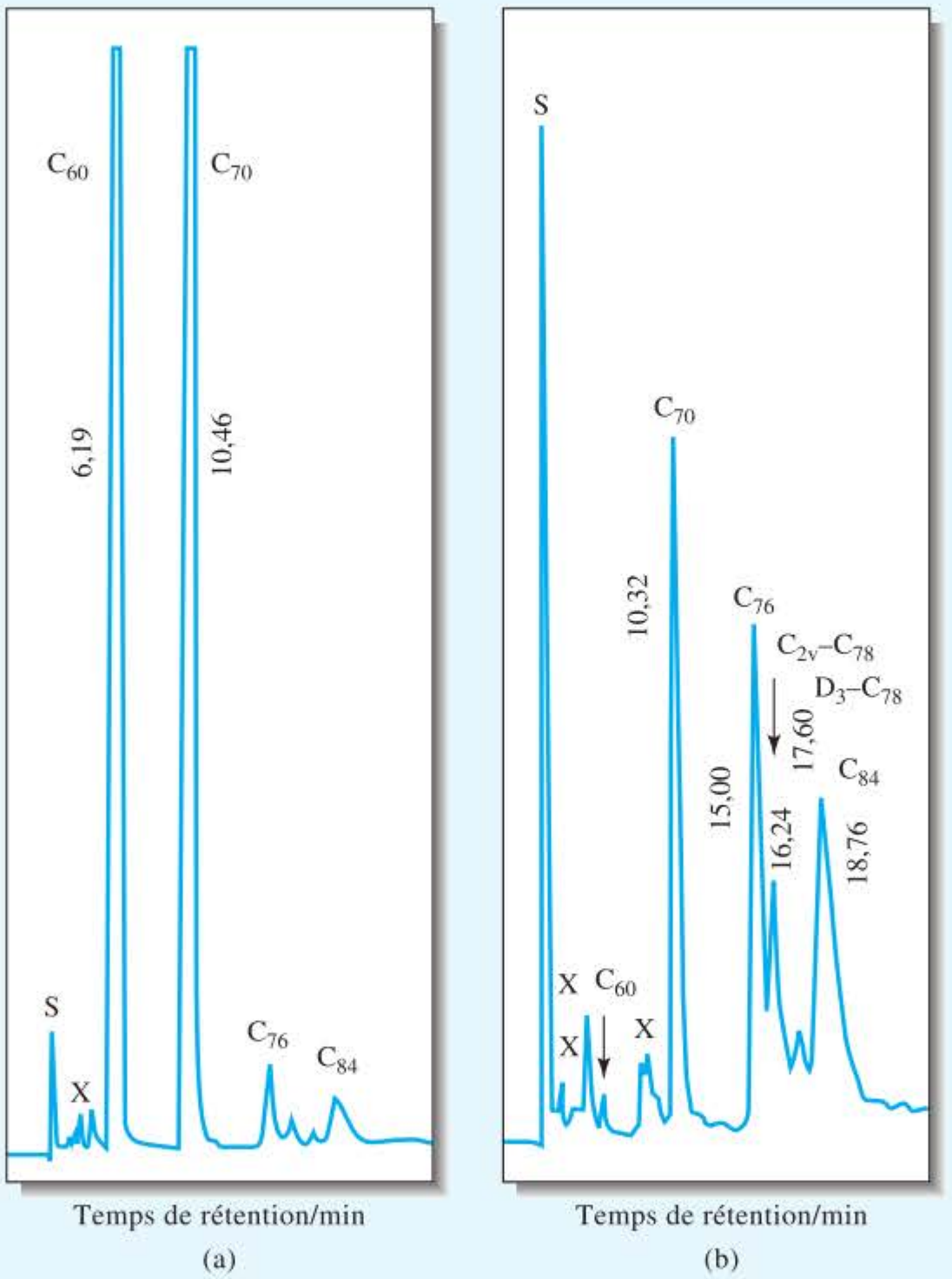


Figure 33E-4 Chromatogrammes (a) d'un extrait de suie non traitée et (b) d'une fraction de fullerènes d'ordre supérieur obtenus avec une colonne ODS polymérique et une phase mobile acétone:toluène. (Reproduit (adapté) avec l'autorisation de F. Diederich et R. L. Whetten, *Acc. Chem. Res.*, **1992**, *25*, 121, **DOI** : 10.1021/ar00015a004. Copyright 1992 American Chemical Society.) Voir l'article pour la nomenclature des fullerènes.

[13] K. Jinno, H. Ohta et Y. Sato, dans *Separation of Fullerenes by Liquid Chromatography*, K. Jinno, éd., ch. 3. London : Royal Society of Chemistry, 1999.

33F LA CHROMATOGRAPHIE D'AFFINITÉ

En chromatographie d'affinité, on a un support solide sur lequel est greffé par liaison covalente un réactif appelé **ligand d'affinité**[14] qui peut être un anticorps, un inhibiteur d'enzyme ou une molécule qui se lie de manière réversible et sélective aux molécules d'analyte dans l'échantillon. Quand l'échantillon passe à travers la colonne, seules sont retenues les molécules qui se lient sélectivement avec le ligand d'affinité. Les molécules non retenues traversent la colonne avec la phase mobile. Après élimination des molécules indésirables, les analytes fixés peuvent être élués en changeant les conditions de la phase mobile.

La phase stationnaire pour la chromatographie d'affinité est un solide, comme l'agarose ou des billes de verre poreux sur lesquelles le ligand d'affinité est immobilisé. La phase mobile en chromatographie d'affinité a deux rôles distincts. D'abord, elle doit protéger la forte liaison entre les molécules d'analyte et le ligand. Ensuite, dès que les espèces indésirables ont été éliminées, la phase mobile doit affaiblir ou supprimer l'interaction analyte-ligand pour que l'analyte puisse être élué. Souvent, on utilise des variations de pH ou de force ionique pour modifier les conditions d'élution des deux étapes du processus.

La chromatographie d'affinité présente l'avantage majeur d'une spécificité extraordinaire. On l'utilise principalement pour isoler des biomolécules pendant le travail de préparation.

33G LA CHROMATOGRAPHIE CHIRALE

D'énormes progrès ont été réalisés dans la séparation de composés qui ne sont pas superposables à leur image dans un miroir, appelés **composés chiraux**. Ces images miroirs sont appelées des **énantiomères**. Pour ces séparations, on a besoin soit d'additifs chiraux de la phase mobile, soit de phases stationnaires chirales.[15] Suite à la complexation préférentielle entre l'agent de séparation chirale (phase ajoutée ou stationnaire) et l'un des isomères, il en résulte une séparation des énantiomères. L'**agent de séparation chirale** doit avoir lui-même un caractère chiral pour reconnaître la nature chirale du soluté.

Un **agent de séparation chirale** est un additif chiral de la phase mobile ou une phase stationnaire chirale qui complexe préférentiellement un des deux énantiomères.

Les phases stationnaires chirales ont reçu la plus grande attention.[16] Un réactif chiral est immobilisé sur la surface d'un support solide. Il peut y avoir plusieurs modes d'interaction entre l'agent de séparation chirale et le soluté.[17] Dans un type, les interactions sont dues à des forces d'attraction telles que celles entre liaisons π, liaisons hydrogène ou dipôles. Dans un autre, le soluté ne peut pas entrer dans les cavités chirales de la phase stationnaire pour former des complexes d'inclusion. Quel que soit le mode, la possibilité de séparer ces composés extrêmement proches est d'une extrême importance dans de nombreux domaines. La **figure 33-14** montre la séparation du mélange racémique d'un ester sur une phase stationnaire chirale. Notez l'excellente résolution des énantiomères *R* et *S*.

---

[14] Pour des détails sur la chromatographie d'affinité, voir M. Zachariou, éd., *Affinity Chromatography : Methods and Protocols*, 2e éd., Totowa, NJ : Humana Press, 2007 ; D. S. Hage éd., *Handbook of Affinity Chromatography*, 2e éd., Boca Raton, FL : CRC Press, 2006.

[15] G. Subramanian, *Chiral Separation Techniques : A Practical Approach*, Weinheim, Germany : Wiley-VCH, 2007 ; S. Ahuja, *Chiral Separations by Chromatography*. New York : Oxford University Press, 2000.

[16] Pour une revue des phases stationnaires chirales, voir D. W. Armstrong et B. Zhang, *Anal. Chem.*, **2001**, *73*, 557A, **DOI** : 10.1021/ac012526n.

[17] Pour une revue des interactions chirales, voir M. C. Ringo et C. E. Evans, *Anal. Chem.*, **1998**, *70*, 315A, **DOI** : 10.1021/ac9818428.

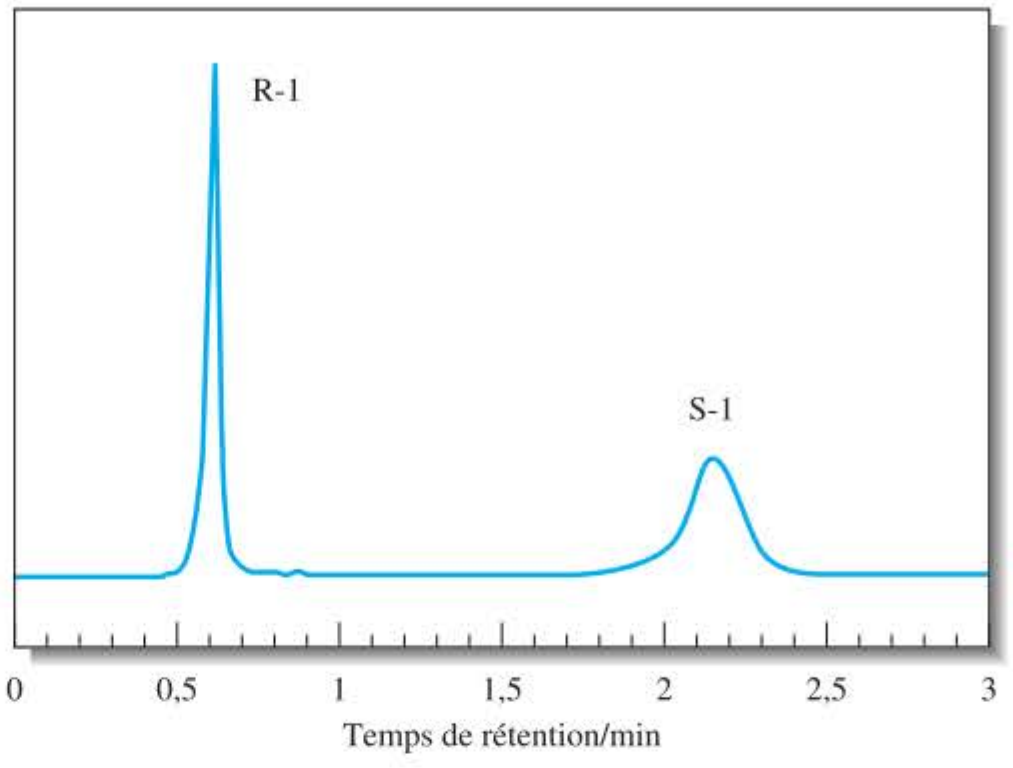


Figure 33-14 Chromatogramme d'un mélange racémique de l'ester de *N*-(1-naphthyl)leucine 1 sur une phase stationnaire chirale de dinitrobenzène-leucine. On voit que les énantiomères *R* et *S* sont bien séparés. Colonne 4,6 × 50 mm ; phase mobile : 20% propanol-2 dans l'hexane. Débit : 1,2 mL/min ; détecteur UV à 254 nm. (Reproduit (adapté) avec l'autorisation de L. H. Bluhm, Y. Wang et T. Li, *Anal. Chem.*, **2000**, *72*, 5201, **DOI** : 10.1021/ac000568q. Copyright 2000 American Chemical Society.)

33H COMPARAISON DE LA CHROMATOGRAPHIE LIQUIDE À HAUTE PERFORMANCE ET DE LA CHROMATOGRAPHIE GAZ-LIQUIDE

Le tableau 33-3 compare la chromatographie liquide à haute performance et la chromatographie gaz-liquide. Lorsque les deux méthodes sont applicables, la chromatographie gaz-liquide offre l'avantage de la rapidité et de la simplicité d'appareillage. Par contre, la CLHP s'applique aux substances non volatiles (y compris les ions inorganiques) et aux matériaux thermiquement instables, à l'inverse de la CGL. Les deux méthodes sont souvent complémentaires.

TABLEAU 33-3

Comparaison de la chromatographie liquide à haute performance et de la chromatographie gaz-liquide

Caractéristiques des deux méthodes
- Efficaces, très sélectives et d'application étendue
- Ne nécessitent que de petits échantillons
- Peuvent ne pas détruire l'échantillon
- Facilement adaptables à l'analyse quantitative

Avantages de la CLHP
- Peut traiter des échantillons non volatils et thermiquement instables
- Applicable en général aux ions inorganiques

Avantages de la CGL
- Équipement simple et peu coûteux
- Rapide
- Résolution incomparable (avec les colonnes capillaires)
- Couplage facile avec la spectroscopie de masse

Résumé de la feuille de calcul Le chapitre 15 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*, 2e éd., commence par un exercice traitant de la résolution de pics gaussiens qui se chevauchent. Les chromatogrammes qui se chevauchent, la réponse, sont modélisés sous forme de somme de courbes gaussiennes. On fait de premières estimations des paramètres du modèle. Excel calcule les résidus, la différence entre la réponse et le modèle, et la somme des carrés des résidus. On utilise ensuite le Solveur d'Excel pour minimiser la somme des carrés des résidus, tout en affichant les résultats de chaque itération.

QUESTIONS ET PROBLÈMES

33-1. Citez les types de substances auxquelles chacune des méthodes chromatographiques suivantes s'applique le mieux :
*(a) gaz-liquide
(b) partage liquide
*(c) échange d'ions
(d) affinité
*(e) perméation de gel
(f) filtration de gel
*(g) chirale

33-2. Définissez
*(a) élution isocratique
(b) gradient d'élution
*(c) remplissage à phase normale
(d) remplissage à phase inversée
*(e) remplissage à phase greffée
(f) chromatographie chirale
*(g) chromatographie de paires d'ions
(h) colonne à suppression de l'éluant
*(i) filtration de gel
(j) perméation de gel

33-3. Indiquez l'ordre d'élution des composés suivants sur une colonne de CLHP contenant un support à phase inversée :
*(a) benzène, éther diéthylique, *n*-hexane
(b) acétone, dichloroéthane, acétamide

33-4. Indiquez l'ordre d'élution des composés suivants sur une colonne de CLHP contenant un support à phase normale :
*(a) acétate d'éthyle, acide acétique, diméthylamine
(b) propylène, hexane, benzène, dichlorobenzène

***33-5.** Décrivez la différence fondamentale entre les chromatographies d'adsorption et de partage.

33-6. Décrivez la différence fondamentale entre les chromatographies par échange d'ion et par exclusion stérique.

***33-7.** Décrivez la différence entre les chromatographies par filtration de gel et par perméation de gel.

33-8. Quels types d'espèces peut-on séparer par CLHP et non par CGL ?

***33-9.** Quelle est la plus grande différence entre l'élution isocratique et le gradient d'élution ? Pour quels types de composés ces deux méthodes d'élution conviennent-elles le mieux ?

33-10. Décrivez deux types de pompes utilisées en chromatographie liquide à haute performance. Quels sont leurs avantages et leurs inconvénients respectifs ?

***33-11.** Décrivez les différences entre la chromatographie ionique à colonne unique et la chromatographie ionique avec suppresseur.

33-12. La spectrométrie de masse est un système de détection extrêmement polyvalent pour la chromatographie gazeuse. Décrivez les principales raisons pour lesquelles il est plus difficile de combiner la CLHP avec la spectrométrie de masse que de combiner la CGL avec la spectrométrie de masse.

***33-13.** Quels détecteurs de CGL du tableau 32-1 conviennent pour la CLHP ? Pourquoi certains ne conviennent-ils pas pour la CLHP ?

33-14. On décrit le détecteur idéal pour la CGL dans le paragraphe 32A-4. Parmi les huit caractéristiques d'un détecteur idéal pour la CGL, lesquelles sont applicables aux détecteurs pour la CLHP ? Quelles caractéristiques supplémentaires faut-il ajouter pour décrire le détecteur idéal pour la CLHP ?

***33-15.** Bien que la température soit loin d'avoir le même effet sur les séparations par CLHP que par CGL, elle peut cependant jouer un rôle important. Discutez comment et pourquoi la température peut, ou ne peut pas, influencer les séparations suivantes :
(a) une séparation chromatographique à phase inversée d'un mélange de stéroïdes.
(b) une séparation chromatographique d'adsorption d'un mélange d'isomères proches

33-16. Deux constituants d'une séparation par CLHP ont des temps de rétention qui diffèrent de 22 s. Le premier pic est élué après 10,5 min et les largeurs des pics sont pratiquement égales. Utilisez une feuille de calcul pour trouver le nombre minimum de plateaux théoriques nécessaire pour obtenir les résolutions R_s suivantes : 0,50 ; 0,75 ; 0,90 ; 1,00 ; 1,10 ; 1,25 ; 1,50 ; 1,75 ; 2,0 et 2,5. Comment les résultats seraient-ils modifiés si le pic 2 était deux fois plus large que le pic 1 ?

33-17. On a développé une méthode CLHP pour séparer et doser de l'ibuprofène dans des échantillons de plasma de rat au cours d'une étude du métabolisme de ce médicament dans des animaux de laboratoire. On a analysé plusieurs étalons et obtenu les résultats suivants :

Concentration en ibuprofène/mg.mL^{-2}	Aire relative du pic
0,5	5,0
1,0	10,1
2,0	17,2
3,0	19,8
6,0	39,7
8,0	57,3
10,0	66,9
15,0	95,3

Ensuite, on a administré par voie orale un échantillon contenant 10 mg d'ibuprofène par kg à un rat de laboratoire. Des échantillons de sang ont été prélevés à différents temps après l'administration

du médicament et soumis à l'analyse CLHP. On a obtenu les résultats suivants :

Temps/h	Aire du pic
0	0
0,5	91,3
1,0	80,2
1,5	52,1
2,0	38,5
3,0	24,2
4,0	21,2
6,0	18,5
8,0	15,2

Déterminez la concentration en ibuprofène dans le plasma sanguin pour chacun des temps donnés et portez en graphique la concentration en fonction du temps. En termes de pourcentage, pendant quelle période de demi-vie (1e, 2e, 3e, etc.) la plus grande partie de l'ibuprofène a-t-elle disparu ?

33-18. Problème-défi. Supposez pour simplifier que H, la hauteur de plateau d'une CLHP soit donnée par l'équation 31-27 comme suit :

$$H = \frac{B}{u} + C_S u + C_M u = \frac{B}{u} + Cu$$

où $C = C_S + C_M$

(a) En utilisant le calcul pour trouver le H minimum, montrez que la vitesse optimale u_{opt} peut s'exprimer par

$$u_{opt} = \sqrt{\frac{B}{C}}$$

(b) Montrez que cette relation conduit à une hauteur de plateau minimale H_{min} donnée par

$$H_{min} = 2\sqrt{BC}$$

(c) Dans certaines conditions de chromatographie, C_S est négligeable par rapport à C_M. Pour les colonnes CL remplies, C_M est donné par

$$C_M = \frac{\omega d_p^2}{D_M}$$

où ω est une constante sans dimensions, d_p est la taille des particules du remplissage de la colonne et D_M est le coefficient de diffusion dans la phase mobile. Le coefficient B peut être exprimé par

$$B = 2\gamma D_M$$

où γ est aussi une constante sans dimensions. Exprimez u_{opt} et H_{min} en termes de D_M, d_p et les constantes sans dimensions γ et ω.

(d) Si les constantes sans dimensions sont de l'ordre de l'unité, montrez qu'on peut exprimer u_{opt} et H_{min} par

$$u_{opt} \approx \frac{D_M}{d_p} \quad \text{et} \quad H_{min} \approx d_p$$

(e) Dans les conditions du point (d), comment la hauteur de plateau pourrait-elle être réduite de 1/3 ? Que deviendrait la vitesse optimale dans ces conditions ? Que deviendrait le nombre de plateaux théoriques N pour la même longueur de colonne ?

(f) Pour les conditions du point (e), comment pourriez-vous conserver le nombre de plateaux théoriques tout en réduisant la hauteur de plateau de 1/3 ?

(g) La discussion précédente suppose que l'élargissement des bandes a lieu à l'intérieur de la colonne. Citez deux sources d'élargissement des bandes en dehors de la colonne qui pourraient aussi contribuer à la largeur totale des pics CL.

CHAPITRE 34

Quelques méthodes de séparation

L'électrophorèse capillaire, une des méthodes de séparation présentées dans ce chapitre, est une technique majeure utilisée en séquençage ADN pour diagnostiquer des maladies. Une application est la détection précoce de la maladie de Lyme, une maladie bactérienne transmise par la morsure de la tique du cerf (la tique à pattes noires montrée sur la photo). Les tiques du cerf sont infectées en se nourrissant sur des souris porteuses de la bactérie. Dans les zones boisées, les tiques peuvent passer des petits mammifères aux cerfs et aux hommes, à qui elles peuvent transmettre la maladie de Lyme. Au début, la maladie peut causer un érythème accompagné de fièvre, de frissons, de maux de tête, de ganglions lymphatiques gonflés et d'autres symptômes. La détection précoce est essentielle parce que la maladie de Lyme peut être traitée efficacement par des antibiotiques avant de devenir chronique et invalidante. Le développement de tests de diagnostic pour la maladie de Lyme a conduit les chercheurs à appliquer la méthodologie de séquençage ADN pour identifier la bactérie responsable. En plus de diagnostiquer la maladie, l'électrophorèse capillaire s'utilise aussi dans beaucoup d'applications de médecine légale comme l'identification ou l'élimination de suspects dans des enquêtes criminelles et dans des recherches de paternité.

Ce chapitre aborde plusieurs méthodes de séparation qu'on ne classe pas facilement, comme la chromatographie en phase supercritique, la chromatographie sur papier, l'électrophorèse capillaire, l'électrochromatographie capillaire et le fractionnement d'écoulement de champ et leurs applications.

Top: Photo Researchers/Getty Images;
Bottom: Dr. David M. Phillips/Getty Images

Dans ce chapitre, on présente plusieurs méthodes supplémentaires de séparation : la chromatographie et les extractions en phase supercritique, la chromatographie sur couche mince et sur papier, l'électrophorèse capillaire, l'électrochromatographie capillaire et le fractionnement d'écoulement de champ. Ces méthodes, bien que moins implantées que la CG et la CLHP, n'en sont pas moins très puissantes et permettent d'effectuer des séparations qui sont impossibles ou irréalisables par les méthodes conventionnelles.

34A LES SÉPARATIONS EN PHASE SUPERCRITIQUE

Les fluides supercritiques constituent une classe importante de solvants qui ont des propriétés de solvatation sans pareilles. Ces fluides s'utilisent beaucoup en chromatographie et en extraction par solvant. En **chromatographie en phase supercritique** (CPS),* la phase mobile est un fluide supercritique. Au début, la CPS était considérée comme un hybride des chromatographies gazeuse et liquide, mais actuellement on pense qu'elle est plus proche de la CLPH par l'appareillage et par le mode opératoire.[1] L'**extraction par fluide**

*N.d.tr. : en anglais : *supercritical fluid chromatography (SFC)*.

[1] Pour plus d'informations, voir M. Caude et D. Thiebaut, éds., *Practical Supercritical Fluid Chromatography and Extraction*, Amsterdam : Harwood, 2000 ; K. Anton et C. Berger, éds., *Supercritical Fluid Chromatography with Packed Columns, Techniques and Applications*, New York : Dekker, 1998 ; L. Taylor, dans *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*, F. Settle éd., ch. 11, Upper Saddle River, NJ : Prentice Hall, 1997. Pour des revues récentes, voir L. T. Taylor, *Anal. Chem.*, **2010**, *82*, 4925, **DOI** : 10.1021/ac101194x ; L. T. Taylor, *Anal. Chem.*, **2008**, *80*, 4285, **DOI** : 10.1021/ac800482d.

TABLEAU 34-1

Comparaison des propriétés des fluides supercritiques, des liquides et des gaz*

Propriété	Gaz (TPN)	Fluide supercritique	Liquide
Masse volumique/g cm^{-3}	$(0,6–2) \cdot 10^{-3}$	0,2–0,5	0,6–2
Coefficient de diffusion/cm^2 s^{-1}	$(1–4) \cdot 10^{-1}$	10^{-3}–10^{-4}	$(0,2–2) \cdot 10^{-5}$
Vicosité/g cm^{-1} s^{-1}	$(1–3) \cdot 10^{-4}$	$(1–3) \cdot 10^{-4}$	$(0,2–3) \cdot 10^{-2}$

* Toutes ces données n'indiquent qu'un ordre de grandeur.

supercritique peut offrir des capacités de séparation sans pareilles, surtout pour des matériaux complexes comme les échantillons environnementaux, pharmaceutiques et alimentaires.[2] On présente d'abord les propriétés des fluides supercritiques avant de discuter des principes et des applications de la CPS et de l'extraction par fluide supercritique.

Un **fluide supercritique** est l'état physique d'une substance qui est maintenue au-dessus de sa température critique.

La **température critique** d'une substance est la température au-dessus de laquelle elle ne présente plus de phase liquide distincte.

34A-1 Propriétés des fluides supercritiques

Un **fluide supercritique** se forme lorsqu'une substance est chauffée au-dessus de sa **température critique**. Au dessus de sa température critique, une substance ne peut plus être condensée à l'état liquide par simple augmentation de pression. Par exemple, le dioxyde de carbone est un fluide supercritique aux températures supérieures à 31°C. Dans cet état, les molécules de dioxyde de carbone se comportent indépendamment les unes des autres, exactement comme à l'état gazeux.

La masse volumique d'un fluide supercritique est 200 à 400 fois plus grande que celle de son état gazeux et est presque égale à celle de son état liquide.

Comme le montrent les valeurs du **tableau 34-1**, les propriétés physiques d'un fluide supercritique peuvent être extrêmement différentes des mêmes propriétés à l'état liquide ou à l'état gazeux. Ainsi, la masse volumique d'un fluide supercritique est généralement 200 à 400 fois plus élevée que celle du gaz correspondant, et est proche de celle de l'état liquide. Les propriétés comparées dans le tableau 34-1 jouent un rôle important en chromatographie et dans d'autres séparations.

Les fluides supercritiques peuvent dissoudre les grosses molécules non volatiles.

Une propriété importante des fluides supercritiques, en relation avec leurs masses volumiques élevées (0,2 à 0,5 g/cm^3), est leur aptitude à dissoudre de grosses molécules non volatiles. Par exemple, le dioxyde de carbone supercritique est un excellent solvant des *n*-alcanes contenant de 5 à 22 atomes de carbone, des phtalates de di-*n*-alkyle dans lesquels les groupements alkyles contiennent de 4 à 16 atomes de carbone, et divers hydrocarbures aromatiques polycycliques.[3]

Les températures critiques des fluides utilisés en chromatographie sont très variables, d'environ 30°C à plus de 200°C. Les températures critiques les plus basses sont préférables pour plusieurs raisons. C'est pourquoi beaucoup de travaux effectués à ce jour sont focalisés sur les fluides supercritiques mentionnés dans le **tableau 34-2**. Notez que

TABLEAU 34-2

Propriétés de quelques fluides supercritiques*

Fluide	Température critique/°C	Pression critique/atm	Masse volumique au point critique/g mL^{-1}	Masse volumique à 400 atm/g mL^{-1}
CO_2	31,3	72,9	0,47	0,96
N_2O	36,5	71,7	0,45	0,94
NH_3	132,5	112,5	0,24	0,40
n-butane	152,0	37,5	0,23	0,50

* D'après M. L. Lee et K. E. Markides, *Science*, **1987**, *235*, 1342, **DOI** : 10.1126/science.235.4794.1342. Reproduit avec l'autorisation de l'AAAS.

[2] Voir G. Brunner, éd., *Supercritical Fluids As Solvents and Reaction Media*, ch. 4, Amsterdam : Elsevier, 2004 ; M. C. Henry et C. R. Yonker, *Anal. Chem.*, **2006**, *78*, 3909, **DOI** : 10.1021/ac0605703.

[3] Certains procédés industriels importants sont basés sur la grande solubilité des espèces organiques dans le dioxyde de carbone supercritique. Par exemple, on utilise ce milieu pour extraire la caféine des grains de café et produire le café décaféiné, et pour extraire la nicotine du tabac des cigarettes.

ces températures, et les pressions à ces températures, se situent dans les conditions opératoires habituelles de la CLHP.

34A-2 Appareillage et paramètres opératoires

Les appareils de chromatographie en phase supercritique ressemblent à ceux de la CLHP, sauf qu'en CPS le système de pompage comporte une tête de pompe réfrigérée pour garder le fluide à l'état liquide et qu'il faut des dispositifs de contrôle et de mesure de la pression de la colonne. Plusieurs fabricants ont commencé à proposer des appareils de chromatographie en phase supercritique au milieu des années 1980, mais à ce jour, seules quelques sociétés produisent cet appareillage.[4]

Effet de la pression

La masse volumique d'un fluide supercritique augmente rapidement et de manière non linéaire avec la pression. L'augmentation de masse volumique modifie également les facteurs de capacité (k) et donc les temps d'élution. Ainsi, le temps d'élution de l'hexadécane diminue de 25 à 5 min lorsque la pression du dioxyde de carbone passe de 70 à 90 atm. Un effet semblable à celui de la programmation en température en CG et au gradient d'élution en CLHP peut être obtenu en augmentant linéairement la pression dans la colonne ou en ajustant la pression pour obtenir une augmentation linéaire de la masse volumique. La **figure 34-1** illustre l'amélioration des chromatogrammes obtenue par programmation en pression. La décompression des fluides au cours de leur progression dans la colonne peut donner naissance à des modifications de température qui peuvent affecter les séparations et les mesures thermodynamiques. Les profils de pression les plus courants utilisés en CPS sont souvent constants (isobares) pendant une période donnée, suivis d'une augmentation linéaire ou asymptotique jusqu'à la pression finale. En plus de la programmation en pression, on a utilisé des programmations en température et des gradients de phase mobile.

Un gradient d'élution peut être obtenu en CPS en modifiant progressivement la pression de la colonne ou la masse volumique du fluide supercritique.

Les colonnes

En chromatographie en phase supercritique, on utilise des colonnes remplies et des colonnes capillaires. Les colonnes remplies peuvent offrir plus de plateaux théoriques

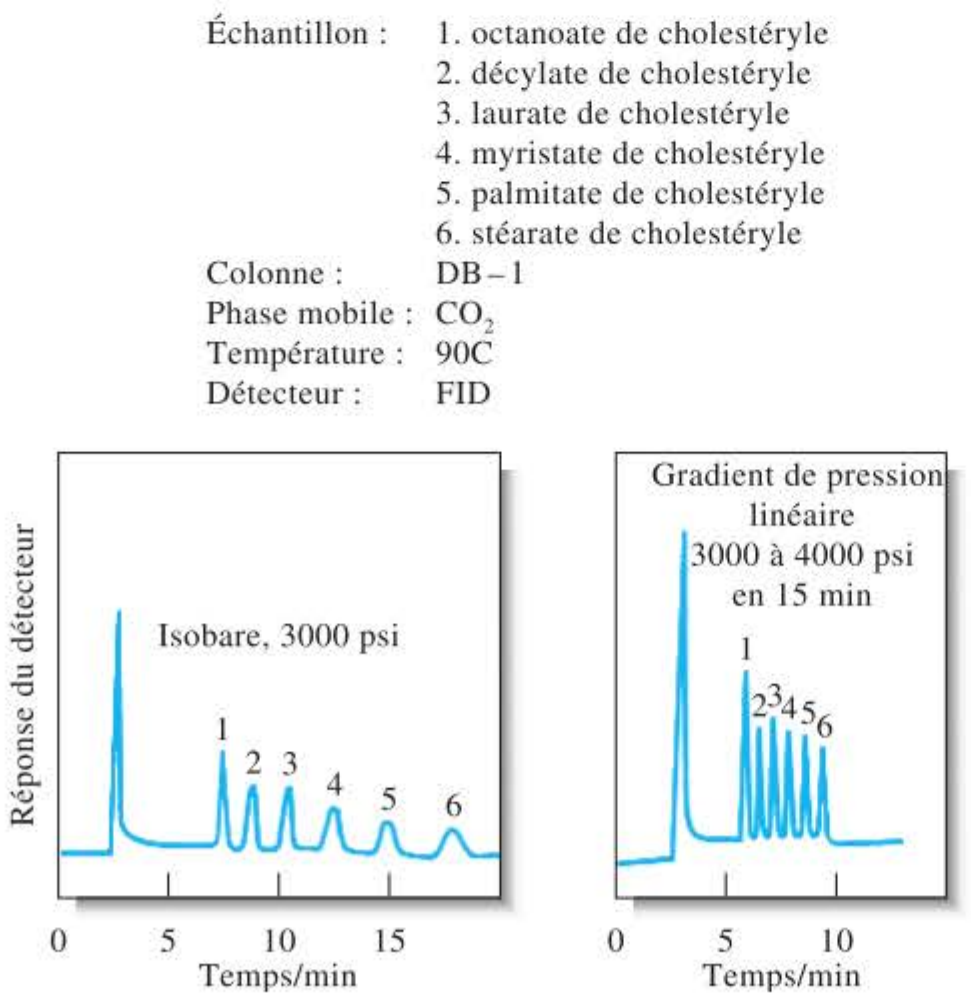


Figure 34-1 Effet de la programmation en pression en chromatographie en fluide supercritique. Notez le temps plus court pour le chromatogramme à programmation en pression à droite par rapport au chromatogramme isobare à gauche. (Document de Brownlee Labs, Santa Clara, CA.)

[4]L. T. Taylor, *Anal. Chem.*, **2010**, *82*, 4925, **DOI** : 10.1021/ac101194x.

On peut utiliser de très longues colonnes en CPS parce que la viscosité des fluides supercritiques est extrêmement faible.

et traiter de plus grands volumes d'échantillon que les colonnes capillaires. En raison de la faible viscosité des milieux supercritiques, les colonnes peuvent être beaucoup plus longues que celles utilisées en chromatographie liquide, et des colonnes de 10 à 20 m de long avec un diamètre intérieur de 50 ou 100 µm sont courantes. Pour des séparations difficiles, on a utilisé des colonnes de plus de 60 m de long, offrant plus de 100 000 plateaux. Les colonnes capillaires ressemblent aux colonnes en silice fondue (FSOT) décrites à la page 898. Pour la CPS, les colonnes remplies sont les plus courantes. Elles sont très semblables à celles utilisées en CLHP.

Beaucoup de phases stationnaires utilisées en chromatographie liquide sont employées en chromatographie en phase supercritique. En général, ce sont des polysiloxanes (voir paragraphe 32B-3) liés chimiquement à la surface de particules de silice ou à la paroi interne de silice du capillaire. Les épaisseurs de film vont de 0,05 à 0,4 µm.

Les phases mobiles

La phase mobile la plus utilisée en chromatographie en phase supercritique est le dioxyde de carbone. C'est un excellent solvant pour de nombreuses molécules organiques non polaires. De plus, il est transparent dans l'ultraviolet, inodore, non toxique, facilement utilisable et remarquablement peu coûteux par rapport à d'autres solvants chromatographiques. Sa température critique de 31°C et sa pression de 73 atm à la température critique permettent de travailler dans un vaste domaine de températures et de pressions sans dépasser les conditions opérationnelles des appareils modernes de CLHP. Dans certaines applications, on ajoute de faibles concentrations (≈ 1%) d'un composé organique polaire, comme le méthanol, afin de modifier les valeurs de α des analytes.

Plusieurs autres substances ont servi de phase mobile en chromatographie en phase supercritique, notamment l'éthane, le pentane, le dichlorodifluorométhane, l'éther diéthylique et le tétrahydrofurane, mais le CO_2 reste de loin le plus populaire.

Les détecteurs

Un avantage majeur de la chromatographie en phase supercritique est que les détecteurs sensibles et universels de la chromatographie gaz-liquide s'appliquent aussi à cette technique. Ainsi, le détecteur à ionisation de flamme, si commode en chromatographie gaz-liquide, peut s'utiliser en injectant le fluide supercritique à l'aide d'un détendeur dans une flamme air-hydrogène, où les ions issus des analytes sont récoltés par des électrodes polarisées, ce qui donne naissance à un courant électrique.

On a utilisé beaucoup d'autres détecteurs comme les détecteurs d'absorption et de diffusion UV-visible. Puisque les solvants comme le CO_2 se volatilisent facilement, il est plus facile de connecter les spectromètres de masse avec les systèmes CPS qu'avec les systèmes CLHP. C'est pourquoi la CPS/MS est devenue une technique couplée très utilisée.

La spectrométrie de masse est devenue une méthode de détection importante en CPS.

34A-3 Comparaison entre la chromatographie en phase supercritique et d'autres méthodes sur colonne

Les informations du tableau 34-1, et d'autres données, montrent que plusieurs propriétés physiques des fluides supercritiques sont intermédiaires entre celles des gaz et des liquides. Par conséquent, ce type de chromatographie combine certaines caractéristiques des chromatographies gazeuse et liquide. Ainsi, comme la chromatographie gazeuse, la chromatographie en phase supercritique est intrinsèquement plus rapide que la CLHP en raison d'une viscosité plus faible et de vitesses de diffusion plus élevées dans la phase mobile. Toutefois, une vitesse de diffusion élevée entraîne un étalement longitudinal du pic, qui est important en chromatographie gazeuse, mais pas en chromatographie liquide. Dès lors, les vitesses de diffusion et les viscosités intermédiaires des fluides

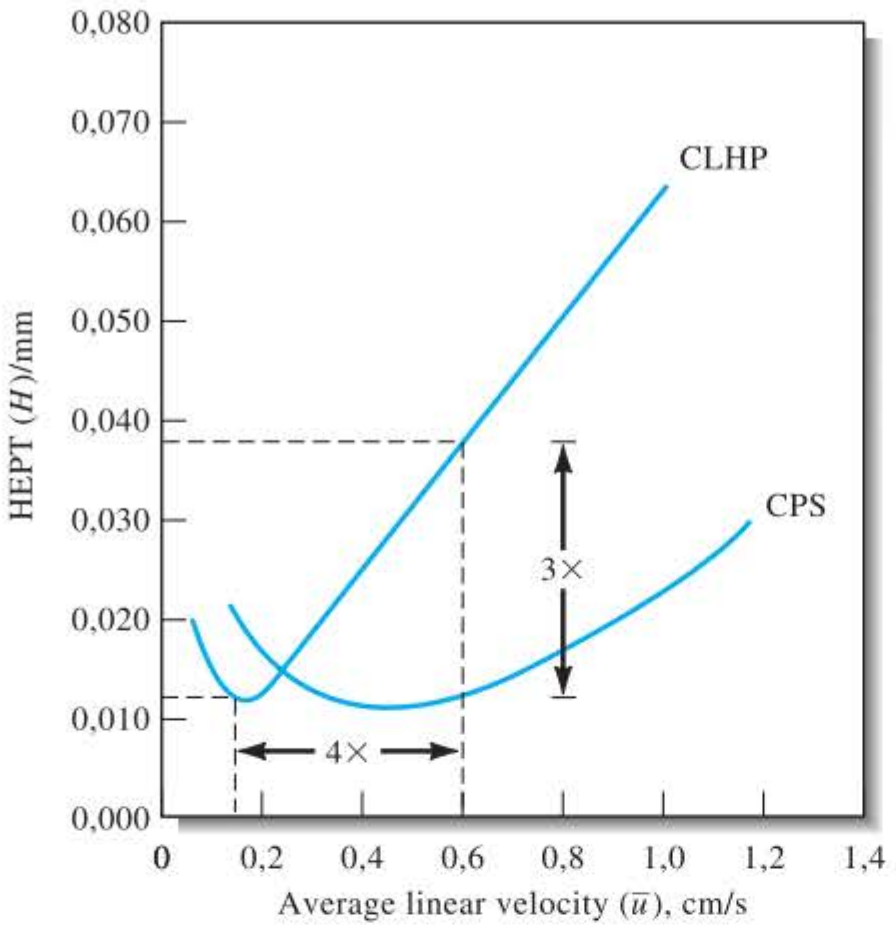


Figure 34-2 Caractéristiques d'une colonne ODS 5-µm quand on effectue l'élution avec une phase mobile conventionnelle (CLHP) et avec du dioxyde de carbone supercritique (CPS). (Copyright (2012) *Hewlett-Packard Development Company*, L. P. Reproduit avec autorisation.)

supercritiques conduisent à des séparations plus rapides qu'en chromatographie liquide et à des élargissements de pics moins importants qu'en chromatographie gazeuse.

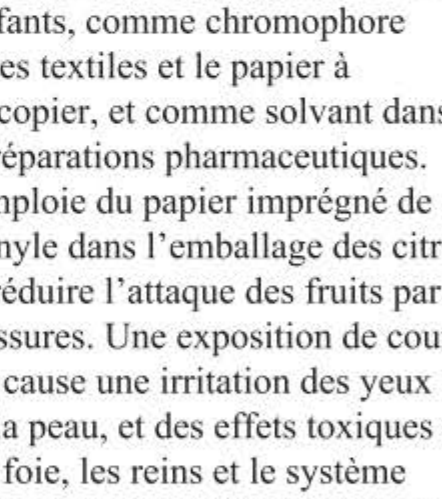
La **figure 34-2** montre des graphiques des hauteurs équivalentes à un plateau théorique H en fonction du débit linéaire moyen $\bar{u}$ en cm/s pour la CLHP et la CPS. Dans les deux cas, le soluté est du pyrène et la phase stationnaire un silane octyldécyle à phase inversée maintenu à 40°C. La phase mobile est une solution acétonitrile-eau pour la CLHP, et du dioxyde de carbone pour la CPS. Ces conditions donnent environ le même facteur de capacité (k) pour les deux phases mobiles. Notez que le minimum de H correspond à un débit de 0,13 cm/s pour la CLHP et de 0,40 cm/s pour la CPS. L'importance de cette différence est montrée sur la **figure 34-3** où l'on maintient les mêmes conditions pour séparer le pyrène du biphényle. Notez que la séparation par CLHP a pris plus du double du temps requis pour la séparation par CPS.

Malgré ses avantages, la CPS ne s'est pas beaucoup développée en raison de la complexité et du coût de l'appareillage et du peu d'applications pour lesquelles elle est seule à fournir des informations. Cependant, la CPS comble une lacune importante dans le monde des séparations et constitue un lien significatif entre la CLHP et la chromatographie gazeuse.

34A-4 Applications

La chromatographie en phase supercritique semble avoir trouvé sa niche dans le spectre des méthodes chromatographiques sur colonne, car elle s'applique à des composés que l'on ne peut guère séparer par chromatographie gazeuse ou liquide. Ces composés comprennent des espèces non volatiles ou thermiquement instables et qui, en outre, ne contiennent pas de groupement chromophore qui puisse être utilisé pour une détection photométrique. Ces composés peuvent être séparés par chromatographie en phase supercritique à des températures inférieures à 100°C ; de plus, leur détection peut s'effectuer facilement à l'aide du très sensible détecteur à ionisation de flamme.

La chromatographie en phase supercritique est actuellement l'une des principales méthodes de séparation pour les composés chiraux, comme ceux que l'on rencontre dans la mise au point de médicaments. Elle pourrait remplacer certaines séparations de CLHP à phase inversée de ces composés.



Modèle moléculaire et structure du biphényle, un hydrocarbure aromatique dangereux qui est utilisé dans la production d'émulsifiants, d'aviveurs de couleurs, de plastiques et de beaucoup d'autres composés. On a utilisé du biphényle comme milieu de transfert de chaleur dans des fluides chauffants, comme chromophore pour les textiles et le papier à photocopier, et comme solvant dans des préparations pharmaceutiques. On emploie du papier imprégné de biphényle dans l'emballage des citrons pour réduire l'attaque des fruits par des moisissures. Une exposition de courte durée cause une irritation des yeux et de la peau, et des effets toxiques sur le foie, les reins et le système nerveux. Une exposition plus longue endommage les reins d'animaux de laboratoire et peut affecter le système nerveux central des humains.

La CPS est largement utilisée pour les séparations chirales dans l'industrie pharmaceutique.

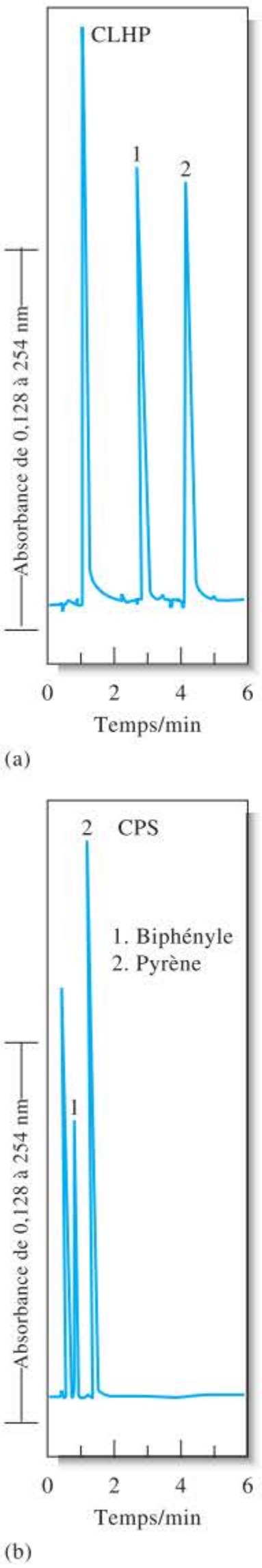


Figure 34-3 Séparation du pyrène et du biphényle par (a) CLHP et (b) CPS. (D'après D. R. Gere, *Science,* **1983**, *222,* 253, **DOI** : 10.1126/science.6414083. Reproduit avec l'autorisation de l'AAAS.)

34B LA CHROMATOGRAPHIE PLANAIRE

Les méthodes de chromatographie planaire comprennent la **chromatographie sur couche mince** (CCM), la **chromatographie sur papier** (CP) et l'**électrochromatographie**.[5] Chacune utilise une couche plane, relativement mince, d'un matériau rigide ou déposé sur une surface de verre, de plastique ou de métal. La phase mobile se déplace à travers la phase stationnaire par capillarité, parfois aussi par gravité ou encore sous l'action d'une tension électrique. La chromatographie planaire était jadis appelée chromatographie bidimensionnelle, alors que ce terme est associé maintenant au couplage de deux techniques chromatographiques avec des mécanismes de séparation différents.

Comme la plupart des chromatographies planaires sont basées sur la technique des couches minces qui est plus rapide, qui a une meilleure résolution et qui est plus sensible que son équivalent sur papier, ce paragraphe est consacré aux méthodes sur couche mince. L'électrochromatographie capillaire est décrite dans le paragraphe 34D.

34B-1 Champ d'application de la chromatographie sur couche mince

On peut considérer la chromatographie sur couche mince (CCM) comme une forme de chromatographie liquide-solide dans laquelle la phase stationnaire est une couche mince sur la surface d'une plaque appropriée. La phase mobile est étirée sur la surface par capillarité. La chromatographie liquide et sur couche mince sont relativement semblables en ce qui concerne la théorie, les phases mobiles et stationnaires. En fait, on peut utiliser des couches minces pour déterminer les conditions optimales de séparation par chromatographie en phase liquide sur colonne. Les avantages de cette procédure sont la rapidité et le faible coût des expériences exploratoires sur couche mince. L'appareillage de CCM est beaucoup plus simple qu'un système de CLHP et beaucoup moins onéreux.

Autrefois, les méthodes de CCM ont été largement utilisées dans l'industrie pharmaceutique pour déterminer la pureté des produits. Actuellement, les techniques de CLHP ont remplacé beaucoup de ces méthodes. La CCM est largement utilisée dans les laboratoires d'analyse médicale et constitue le fer de lance de nombreuses études biochimiques et biologiques. Elle est aussi très utilisée dans les laboratoires industriels.[6] Suite à ces nombreuses aires d'application, la CCM reste une technique très importante.

34B-2 Principes de la chromatographie sur couche mince

En général, les séparations sur couche mince s'effectuent sur une plaque en verre recouverte d'une phase stationnaire constituée d'une couche mince et adhérente de particules finement divisées. Les particules sont semblables à celles qui sont décrites dans la discussion de la chromatographie sur colonne d'adsorption, de partage à phase normale et à phase inversée, par échange d'ions et par exclusion stérique. Les phases mobiles sont également les mêmes que celles qu'on utilise en chromatographie liquide à haute performance.

Préparation des plaques de couche mince

On prépare une plaque de couche mince en étalant une suspension aqueuse semi-liquide du solide finement divisé sur la surface propre d'une plaque en verre ou en plastique,

[5] Pour des revues récentes sur la chromatographie planaire, voir J. Sherma, *Anal. Chem.*, **2010**, *82*, 4895, **DOI** : 10.1021/ac902643v ; J. Sherma, *Anal. Chem.*, **2008**, *80*, 4253, **DOI** : 10.1021/ac7023415.

[6] Des monographies consacrées aux principes et aux applications de la chromatographie sur couche mince comprennent B. Spangenberg, C. F. Poole et Ch. Weins, *Quantitative Thin Layer Chromatography : A Practical Survey,* Berlin : Springer-Verlag, 2011 ; P. E. Wall, *Thin Layer Chromatography : A Modern Practical Approach,* London : Royal Society of Chemistry, 2005 ; J. Sherma et B. Fried, éds, *Hanbook of Thin Layer Chromatography,* 3e éd., New York : Dekker, 2003.

ou d'une lame porte-objet pour microscope. Un liant est souvent incorporé dans la suspension afin d'améliorer l'adhésion des particules solides sur la surface et entre elles. On laisse ensuite reposer la plaque jusqu'à ce que la couche soit sèche et adhère convenablement à la surface ; dans certains cas, on la chauffe dans un four pendant plusieurs heures. Plusieurs distributeurs de produits chimiques fournissent diverses plaques prêtes à l'emploi. Elles coûtent quelques dollars par plaque. Leur dimensions en cm sont 5×20, 10×20 et 20×20.

Les plaques commerciales peuvent être des plaques conventionnelles ou à haute performance. Les plaques conventionnelles ont des couches plus épaisses (200 à 250 μm) de particules qui ont un diamètre d'au moins 20 μm. Les plaques à haute performance ont généralement des épaisseurs de film de 100 μm et des diamètres de particules de 5 μm ou moins.

Application de l'échantillon

L'application de l'échantillon est peut-être l'aspect le plus critique de la chromatographie sur couche mince. En général, on applique l'échantillon sous forme d'une tache à 1 ou 2 cm du bord de la plaque. On réalise l'application manuelle des échantillons en touchant la plaque avec un tube capillaire contenant l'échantillon ou avec une seringue. On trouve dans le commerce des distributeurs mécaniques qui augmentent la précision et l'exactitude de l'application de l'échantillon.

Développement des plaques

Le **développement des plaques** est un processus au cours duquel un échantillon est entraîné par une phase mobile à travers une phase stationnaire. Il est analogue à l'élution en chromatographie liquide. Après avoir appliqué une tache et évaporé le solvant, la plaque est placée dans un récipient clos que l'on sature avec la vapeur du solvant de développement. Une extrémité de la plaque est immergée dans ce solvant, en prenant soin d'éviter tout contact direct entre l'échantillon et le solvant (**figure 34-4**). Lorsque le front de solvant a parcouru la moitié ou les deux tiers de la longueur de la plaque, cette dernière est retirée du récipient et séchée. Les positions des constituants sont ensuite déterminées.

Localisation des analytes sur la plaque

Le processus de localisation des analytes sur une plaque de couche mince est appelé la **révélation**.

On emploie plusieurs méthodes pour localiser les constituants de l'échantillon après la séparation. Deux méthodes courantes, qui s'appliquent à la plupart des mélanges organiques, consistent à vaporiser une solution d'iode ou d'acide sulfurique qui réagissent tous deux avec les composés organiques pour donner naissance à des produits sombres. On utilise également plusieurs réactifs spécifiques (comme la ninhydrine) pour localiser des espèces particulières.[7]

Une autre méthode de détection se base sur l'incorporation d'un matériau fluorescent à la phase stationnaire. Après développement, la plaque est examinée sous ultraviolet. Les constituants de l'échantillon désactivent la fluorescence du matériau, de sorte que la plaque est fluorescente partout, sauf aux endroits où se trouvent les constituants non fluorescents de l'échantillon.

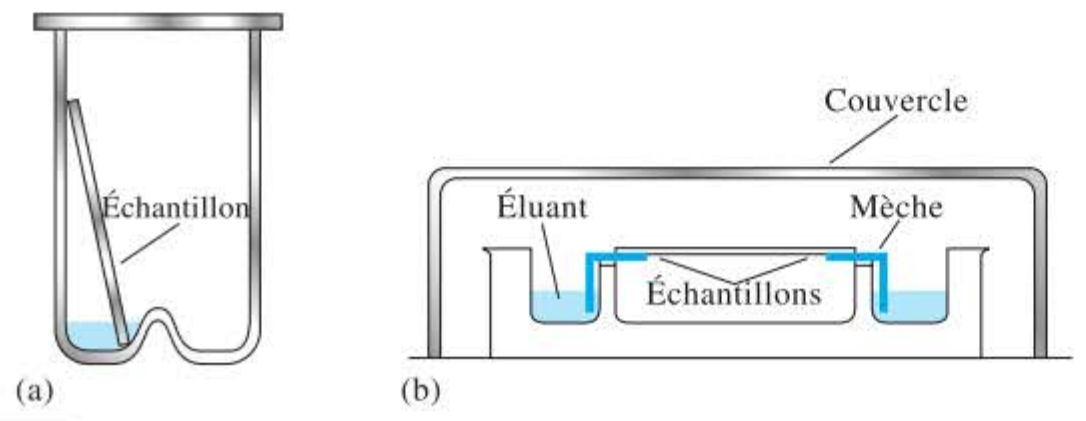


Figure 34-4 (a) Chambre de développement par courant ascendant. (b) Chambre de développement par courant horizontal, où deux échantillons distincts sont placés aux deux extrémités d'une plaque et développés vers le milieu, ce qui double le nombre d'analyses qui peuvent être effectuées.

[7] Pour des informations sur les calculs de CCM, voir D. A. Skoog, F. J. Holler et S. R. Crouch, *Principles of Instrumental Analysis,* 6e éd., Belmont, CA : Brooks/Cole, 2007, p. 850-851.

34B-3 La chromatographie sur papier

Les séparations par chromatographie sur papier s'effectuent de la même manière que sur couche mince. Les papiers sont fabriqués en cellulose de grande pureté, avec un contrôle rigoureux de leur porosité et leur épaisseur. Ces papiers contiennent assez d'eau adsorbée pour constituer la phase stationnaire aqueuse. Toutefois, d'autres liquides peuvent remplacer l'eau, et constituer un autre type de phase stationnaire. Par exemple, du papier imprégné de silicone ou d'huile de paraffine permet de pratiquer une chromatographie sur papier en phase inversée, avec un solvant polaire comme phase mobile. On trouve également sur le marché des papiers spéciaux qui contiennent un adsorbant ou une résine échangeuse d'ions, ce qui permet d'effectuer une chromatographie sur papier par adsorption ou par échange d'ions.

34C L'ÉLECTROPHORÈSE CAPILLAIRE[8]

Les séparations par **électrophorèse** sont basées sur les différences de vitesses de migration des espèces chargées dans un champ électrique.

L'**électrophorèse** est une méthode de séparation basée sur les différences de vitesse de migration d'espèces chargées soumises à un champ électrique continu. Cette technique de séparation de macroéchantillons a été développée dans les années 1930 par le chimiste suédois Arne Tiselius pour étudier les protéines du sérum. Il a reçu le Prix Nobel en 1948 pour cette étude.

L'électrophorèse à grande échelle a été appliquée à un grand nombre de problèmes difficiles de séparation analytiques : anions et cations inorganiques, acides aminés, catécholamines, médicaments, vitamines, hydrates de carbones, peptides, protéines, acides nucléiques, nucléotides, polynucléotides et de nombreuses autres espèces. Un atout particulier de l'électrophorèse est son aptitude exceptionnelle à séparer des macromolécules chargées utilisées par les biochimistes, les biologistes et les chimistes cliniques. Pendant de nombreuses années, l'électrophorèse a été la méthode centrale de séparation des protéines (enzymes, hormones et anticorps) et des acides nucléiques (ADN et ARN) pour lesquels elle présente une résolution inégalable.

Jusqu'à l'apparition de l'électrophorèse capillaire, les séparations par électrophorèse ne s'effectuaient pas sur des colonnes, mais sur un milieu plat stabilisé, comme du papier ou un gel semi-solide poreux. On a réalisé des séparations remarquables sur ces milieux, mais cette technique était lente, fastidieuse et exigeait une bonne technique expérimentale. Au début des années 1980, des scientifiques ont commencé à explorer la possibilité d'effectuer les mêmes séparations sur des microquantités d'échantillon dans des tubes capillaires de silice fondue. Les résultats ont confirmé leurs espérances en termes de résolution, de vitesse et de possibilité d'automatisation. Par conséquent, l'électrophorèse capillaire est devenue un outil important pour de nombreux problèmes de séparation analytique et est le seul type d'électrophorèse que nous allons présenter.[9]

34C-1 Appareillage pour l'électrophorèse capillaire

Comme le montre la **figure 34-5**, l'appareillage pour l'électrophorèse capillaire est simple. Un capillaire en silice fondue, de 10 à 100 µm de diamètre interne et de 40 à 100 cm de long, est rempli de tampon et relie deux réservoirs de tampon dans lesquels

---

[8] Pour une discussion plus complète de l'électrophorèse capillaire, voir M. L. Marina, A. Rios et M. Valcarcel, éds., *Analysis and Detection by Capillary Electrophoresis,* vol. 45 de *Comprehensive Analytical Chemistry,* D. Barcelo, éd., Amsterdam : Elsevier, 2005 ; M. A. Strege et A. L. Lagu, éds., *Capillary Electrophoresis of Proteins and Peptides*, Totowa, NJ : Human Press, 2004 ; J. R. Petersen et A. A. Mohamad, éds., *Clinical and Forensic Applications of Capillary Electrophoresis*, Totowa, NJ : Human Press, 2001 ; R. Weinberger, *Practical Capillary Electrophoresis*, 2e éd., New York : Academic Press, 2000.

[9] Pour des revues récentes, voir M. Geiger, A. L. Hogerton et M. T. Bowser, *Anal.Chem.,* **2012**, *84,* 577, **DOI** : 10.1021/ac203205a ; N. W. Frost, M. Jing et M. T. Bowser, *Anal.Chem.,* **2010**, *82,* 4682, **DOI** : 10.1021/ac101151k.

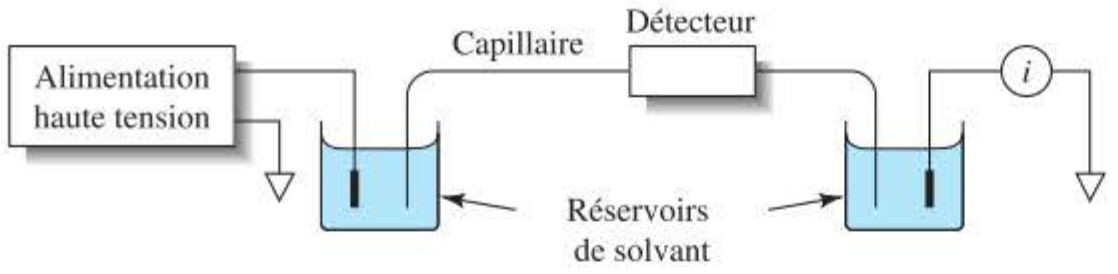


Figure 34-5 Schéma d'un système d'électrophorèse capillaire.

plongent des électrodes de platine. On introduit l'échantillon à une extrémité du capillaire et la détection s'effectue à l'autre extrémité. On applique une tension continue de 5 à 30 kV entre les deux électrodes.

Les appareils d'électrophorèse capillaire sont relativement simples.

L'introduction de l'échantillon s'effectue soit par injection électrocinétique, soit sous pression. Dans l'injection électrocinétique, une extrémité du capillaire et son électrode sont retirées de leur compartiment tampon et placées dans un petit récipient avec l'échantillon. On applique ensuite une tension pendant un temps déterminé, ce qui fait entrer l'échantillon dans le capillaire par une combinaison de migration ionique et de flux électro-osmotique (voir paragraphe suivant). Dans l'injection hydrodynamique, l'extrémité du capillaire d'introduction est également placée dans un petit récipient contenant l'échantillon, mais dans ce cas, une différence de pression envoie la solution d'échantillon dans le capillaire. La différence de pression peut être causée en appliquant un vide au détecteur ou en soulevant l'échantillon (injection hydrodynamique).

Comme les analytes passent au même endroit après leur séparation dans la plupart des types d'électrophorèse capillaire, la conception et le fonctionnement des détecteurs sont semblables à ceux décrits en CLHP. Le **tableau 34-3** donne plusieurs méthodes de détection utilisées en électrophorèse capillaire. La deuxième colonne du tableau indique leurs limites de détection.

34C-2 Le flux électro-osmotique

Le **flux électro-osmotique** est une particularité sans pareille de l'électrophorèse capillaire. Lorsqu'on applique une grande différence de potentiel aux extrémités d'un capillaire en silice fondue contenant une solution tampon, il s'établit généralement un écoulement électro-osmotique dans lequel le solvant migre vers la cathode. La vitesse

TABLEAU 34-3

Détecteurs pour l'électrophorèse capillaire*

Type de détecteur	Limites de détection (attomoles détectées)††
Spectrométrie	
Absorption†	1–1000
Fluorescence	1–0,01
Lentille thermique†	10
Raman†	1000
Chimiluminescence†	1–0,0001
Spectrométrie de masse	1–0,01
Électrochimie	
Conductivité†	100
Potentiométrie†	1
Ampérométrie	0,1

* B. Huang, J. J. Li, L. Zhang et J. K. Cheng, *Anal. Chem.,* **1996,** *68,* 2366, **DOI** : 10.1021/ac9511253 ; S. C. Beale, *Anal. Chem.,* **1998,** *70,* 279R, **DOI** : 10.1021/a19800141 ; S. N. Krylov et N. J. Dovichi, *Anal. Chem.,* **2000,** *72,* 111, **DOI** : 10.1021/a1000014c ; S. Hu et N. J. Dovichi, *Anal. Chem.,* **2002,** *74,* 2834, **DOI** : 10.1021/ac0202379.

†† Limites de détection déterminées avec des volumes d'injection compris entre 18 pL et 10 nL.

† Limite de détection de masse convertie à partir de la limite de détection de concentration avec un volume d'injection de 1 nL.

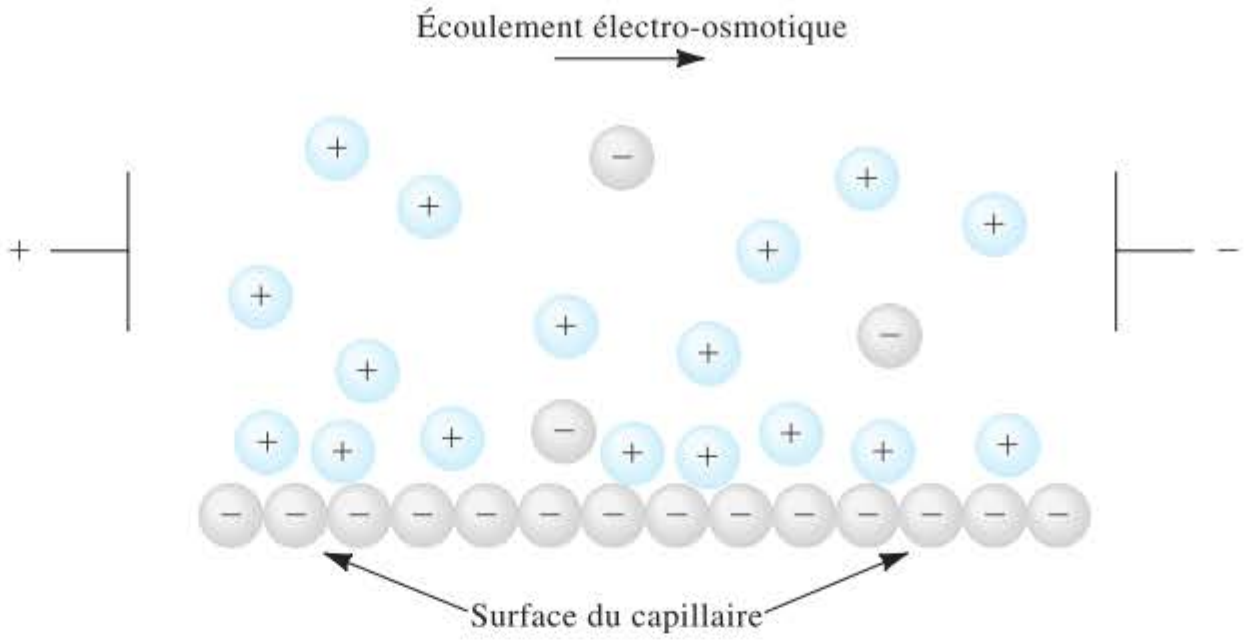


Figure 34-6 Distribution de charge à l'interface silice/capillaire et écoulement électro-osmotique résultant. (Reproduit (adaptation) avec autorisation d'après A. G. Ewing, R. A. Wallingford et T. M. Olefirowicz, *Anal. Chem.*, **1989**, *61*, 298A, **DOI** : 10.1021/ac00179a002. Copyright 1989 American Chemical Society.)

de migration peut être importante. Par exemple, un tampon 50 mM à pH 8 peut s'écouler vers la cathode dans un capillaire de 50 cm à environ 5 cm/min sous une différence de potentiel de 25 kV.[10]

Comme le montre la **figure 34-6**, l'origine du flux électro-osmotique est la double couche électrique qui se forme à l'interface silice/solution. Au-dessus de pH 3, la paroi interne d'un capillaire en silice est chargée négativement en raison de la dissociation des groupements silanol (Si—OH). Les cations du tampon s'accumulent en une double couche électrique adjacente à la surface négative du capillaire en silice. Les cations situés dans la couche diffuse extérieure à la double couche sont attirés vers la cathode, l'électrode négative, et puisqu'ils sont solvatés, ils entraînent le solvant avec eux. Comme le montre la **figure 34-7**, l'électro-osmose provoque un écoulement de la solution dont le profil à travers le tube est plat, parce que le flux émane des parois du tube. Ce profil est très différent du profil laminaire (parabolique) que l'on observe avec l'écoulement sous pression rencontré en CLHP. Comme le profil est pratiquement plat, le flux électro-osmotique ne contribue pas de manière significative à l'élargissement des bandes induit par l'écoulement sous pression en chromatographie liquide.

Le profil de l'écoulement électro-osmotique est pratiquement plat, ce qui minimise l'élargissement des bandes. ›

La vitesse du flux électro-osmotique est généralement supérieure aux vitesses de migration électrophorétique des ions individuels et agit comme le système de pompage de la phase mobile en électrophorèse capillaire. Bien que les analytes migrent selon leur charge dans le capillaire, la vitesse du flux électro-osmotique est habituellement suffisante pour emporter toutes les espèces positives, neutres et même négatives vers la même extrémité du capillaire, de sorte que l'on peut les détecter toutes lors de leur passage par un point commun (**figure 34-8**). L'**électrophérogramme** résultant ressemble à un chromatogramme mais avec des pics plus étroits.

L'électro-osmose est souvent souhaitable dans certains types d'électrophorèse capillaire, mais pas dans d'autres. On peut minimiser le flux électro-osmotique en tapissant les parois du capillaire avec un réactif comme le triméthylchlorosilane pour éliminer les groupements silanol de la surface.

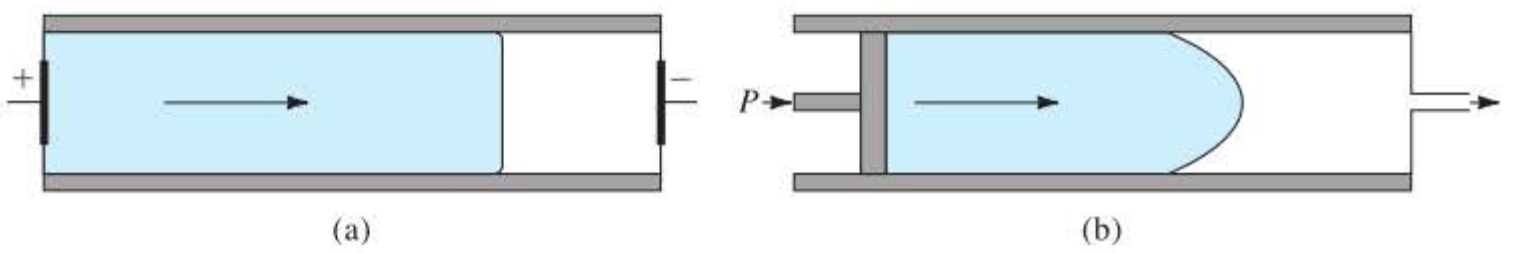


Figure 34-7 Profils d'écoulement de liquides sous (a) flux électro-osmotique et (b) flux induit par la pression.

[10] J. D. Olechno, J. M. Y. Tso, J. Thayer et A. Wainright, *Amer. Lab.*, **1990**, *22*(17), 51.

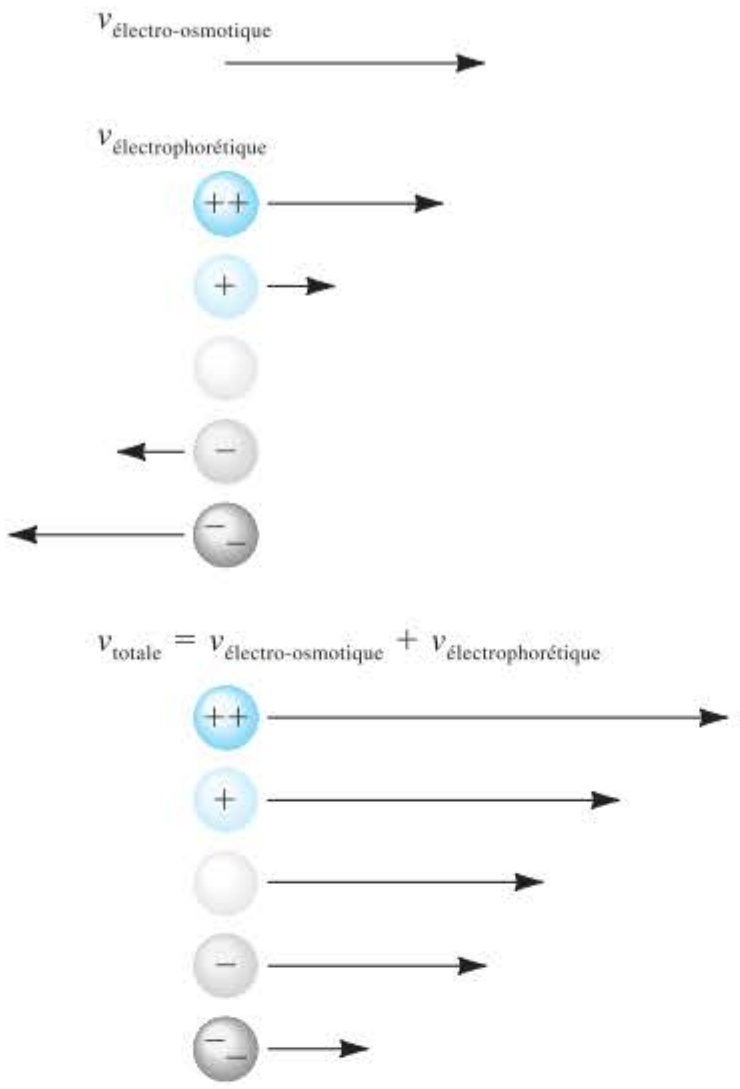


Figure 34-8 Vitesses en présence d'un écoulement électro-osmotique. La longueur des flèches près des ions indique la grandeur de leur vitesse ; la direction de la flèche indique la direction du mouvement. L'électrode négative est à droite et l'électrode positive est à gauche de cette partie de la solution.

34C-3 Bases des séparations électrophorétiques

La vitesse de migration v d'un ion dans un champ électrique est donnée par

$$v = \mu_e E = \mu_e \frac{V}{L} \tag{34-1}$$

où E est le champ électrique en volts par centimètre, V la tenson appliquée, L la longueur du tube entre les électrodes et μ_e la **mobilité électrophorétique** qui est proportionnelle à la charge de l'ion et inversement proportionnelle à la force de freinage sur l'ion. Cette dernière est déterminée par la taille et la forme de l'ion et la viscosité du milieu.

La **mobilité électrophorétique** est le rapport de la vitesse de migration d'un ion au champ électrique appliqué.

Bien que l'électrophorèse capillaire ne soit pas un processus chromatographique, les séparations sont souvent décrites d'une manière similaire à la chromatographie. Par exemple, en électrophorèse, on peut calculer le nombre de plateaux théoriques N par

$$N = \frac{\mu_e V}{2D} \tag{34-2}$$

où D est le coefficient de diffusion du soluté (cm^2/s). Comme la résolution augmente avec le nombre de plateaux théoriques, il faut appliquer des tensions élevées pour obtenir de bonnes séparations. Notez que pour l'électrophorèse, contrairement à la chromatographie, le nombre de plateaux théoriques ne croît pas avec la longueur de la colonne. En général, le nombre de plateaux théoriques en électrophorèse capillaire est compris entre 100 000 et 200 000 aux tensions appliquées couramment.

34C-4 Applications de l'électrophorèse capillaire

Les séparations par électrophorèse capillaire s'effectuent de plusieurs manières appelées modes qui comprennent la **focalisation isoélectrique**, l'**isotachophorèse** et l'**électrophorèse capillaire de zone** (ECZ). On ne considère ici que l'électrophorèse capillaire de zone dans laquelle la composition du tampon est constante sur toute la zone de séparation. La tension appliquée entraîne la migration des divers constituants ioniques du mélange selon leur mobilité propre et les sépare en zones qui peuvent être totalement séparées ou se recouvrir partiellement. Les zones complètement isolées sont séparées par des régions qui ne contiennent que le tampon. Cette situation est analogue à la chromatographie sur colonne où les pics d'analyte sont séparés par des régions de phase mobile.

Séparation des petits ions

Pour la plupart des séparations des petits ions, on observe les durées d'analyse les plus courtes quand les ions d'analyte se déplacent dans le même sens que le flux électro-osmotique. Dès lors, pour séparer des cations, les parois du capillaire ne sont pas traitées et l'écoulement électro-osmotique et les cations vont vers la cathode. Par contre, pour séparer des anions, on inverse le sens de l'écoulement électro-osmotique en traitant les parois du capillaire avec un sel d'alkylammonium comme le bromure de cétyltriméthylammonium. Les ions ammonium chargés positivement se lient aux groupements négatifs de la surface de silice et donnent naissance à une double couche chargée négativement qui est attirée vers l'anode, ce qui inverse le sens de l'écoulement électro-osmotique.

Dans le passé, la méthode la plus courante d'analyse des petits anions était la chromatographie par échange d'ions. Pour les cations, les techniques préférées étaient la spectroscopie d'absorption atomique et la spectroscopie d'émission à plasma à couplage inductif ou la spectrométrie de masse. Ces dernières années, les méthodes d'électrophorèse capillaire concurrencent ces méthodes traditionnelles pour l'analyse des petits ions, et ceci pour plusieurs raisons majeures : un équipement moins coûteux, des tailles d'échantillon moins importantes, une vitesse plus grande et une meilleure résolution. Toutefois, comme les variations de vitesses d'écoulement électro-osmotique rendent difficiles les séparations par électrophorèse capillaire, les méthodes de chromatographie liquide et de spectrométrie atomique sont toujours largement utilisées pour les petits ions inorganiques.

Le coût initial de l'équipement et les frais d'entretien pour l'électrophorèse sont en général nettement inférieurs à ceux de la chromatographie ionique et de la spectroscopie atomique. Le coût des appareils d'électrophorèse capillaire varie considérablement selon le type de système de détection. Les simples appareils d'électrophorèse capillaire avec un détecteur UV-visible peuvent coûter entre 10 000 et 20 000 €, mais les appareils avec détection par spectrométrie de masse sont nettement plus onéreux.

En électrophorèse capillaire, les échantillons peuvent avoir des volumes de quelques nanolitres.

Le volume des échantillons d'électrophorèse est de l'ordre du nanolitre, alors pour d'autres types d'analyse des petits ions, on a besoin d'échantillons d'au moins un microlitre. Dès lors, les méthodes d'électrophorèse sont plus sensibles que les autres méthodes en termes de masse (mais généralement pas en termes de concentrations).

La **figure 34-9** illustre la rapidité et la résolution inégalées des séparations des petits anions par électrophorèse. Dans ce cas, on a nettement séparé 30 anions en trois minutes. Dans ce bref intervalle de temps, on ne pourrait séparer que trois ou quatre anions par échange d'ions. La **figure 34-10** illustre aussi la rapidité avec laquelle les séparations s'effectuent. Comme on le voit, on a séparé 19 cations en moins de deux minutes.

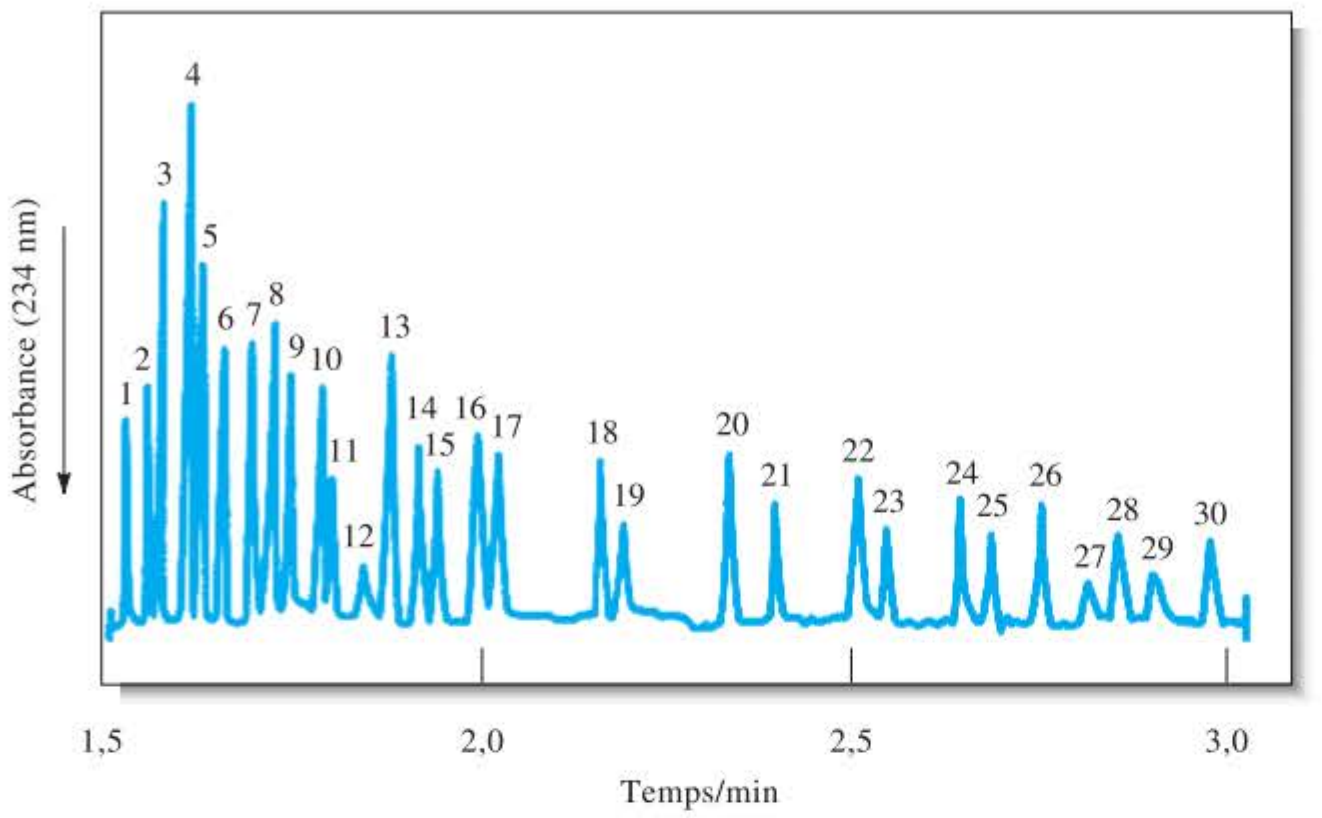


Figure 34-9 Électrophérogramme montrant la séparation de 30 anions. Diamètre interne du capillaire : 50 µm (silice fondue). Détection indirecte UV à 254 nm. Pics : 1 = thiosulfate (4 ppm), 2 = bromure (4 ppm), 3 = chlorure (2 ppm), 4 = sulfate (4 ppm), 5 = nitrite (4 ppm), 6 = nitrate (4 ppm), 7 = molybdate (10 ppm), 8 = nitrure (4 ppm), 9 = tungstate (10 ppm), 10 = monofluorophosphate (4 ppm), 11 = chlorate (4 ppm), 12 = citrate (2 ppm), 13 = fluorure (1 ppm), 14 = formiate (2 ppm), 15 = phosphate (4 ppm), 16 = phosphite (4 ppm), 17 = chlorite (4 ppm), 18 = galactarate (5 ppm), 19 = carbonate (4 ppm), 20 = acétate (4 ppm), 21 = éthane sulfonate (4 ppm), 22 = propionate (5 ppm), 23 = propane sulfonate (4 ppm), 24 = butyrate (5 ppm), 25 = butane sulfonate (4 ppm), 26 = valérate (5 ppm), 27 = benzoate (4 ppm), 28 = *l*-glutamate (5 ppm), 29 = pentane sulfonate (4 ppm), 30 = *d*-gluconate (5 ppm). (Reproduit d'après W. A. Jones et P. Jandik, *J. Chromatogr.*, **1991**, *546*, 445, **DOI** : 10.1016/s0021-9673(01)93043-2, avec autorisation de Elsevier.)

Séparation des espèces moléculaires

De nombreuses petites molécules d'herbicides, de pesticides et de produits pharmaceutiques, ioniques ou pouvant être transformées en ions, ont été séparées et analysées par électrophorèse capillaire. La **figure 34-11** illustre ce type d'application dans laquelle on a séparé en moins de 15 minutes des médicaments anti-inflammatoires qui ont des propriétés acides avec des pK_a caractéristiques.

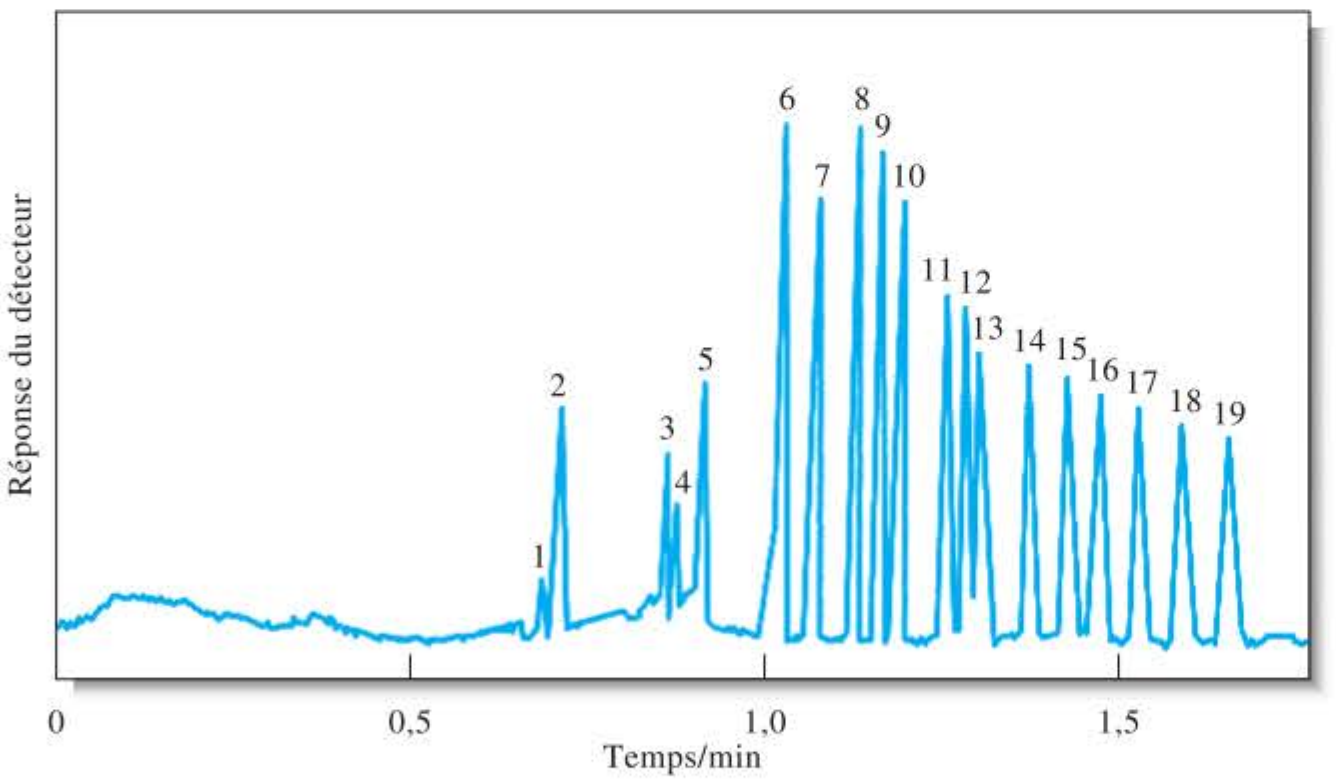


Figure 34-10 Séparation des alcalins, des alcalino-terreux et des lanthanides. Capillaire : 36,5 cm × 75 µm (silice fondue), + 30 kV. Injection hydrostatique : 20 s pour 10 cm. Détection indirecte UV à 214 nm. Pics : 1 = rubidium (2 ppm), 2 = potassium (5 ppm), 3 = calcium (2 ppm), 4 = sodium (1 ppm), 5 = magnésium (1 ppm), 6 = lithium (1 ppm), 7 = lanthane (5 ppm), 8 = cérium (5 ppm), 9 = praséodyme (5 ppm), 10 = néodyme (5 ppm), 11 = samarium (5 ppm), 12 = europium (5 ppm), 13 = gadolinium (5 ppm), 14 = terbium (5 ppm), 15 = dysprosium (5 ppm), 16 = holmium (5 ppm), 17 = erbium (5 ppm), 18 = thulium (5 ppm), 19 = ytterbium (2 ppm). (Reproduit d'après A. Weston, P. R. Brown, P. Jandik, W. R. Jones et A. L. Heckenberg, *J. Chromatogr. A*, **1992**, *593*, 289, **DOI** : 10.1016/0021-9673(92)80297-8, avec autorisation de Elsevier.)

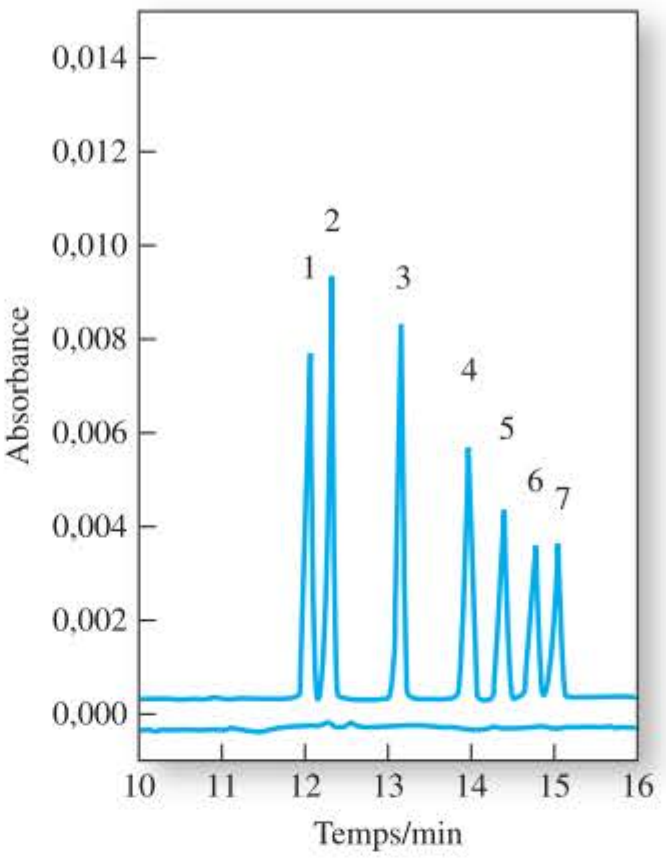
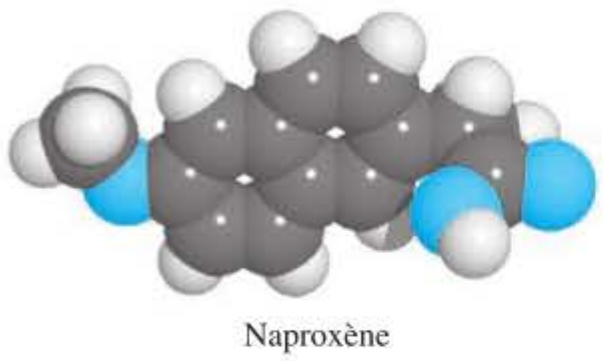
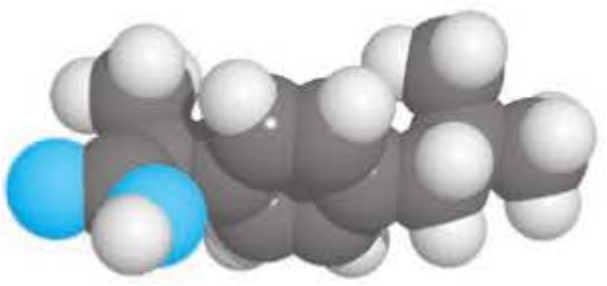


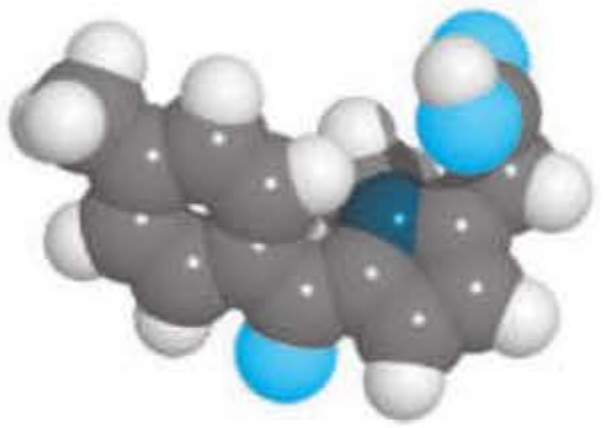
Figure 34-11 Séparation de médicaments anti-inflammatoires par électrophorèse capillaire de zone. Détection UV à 200 nm. Analytes : (1) sulindac, (2) indométhacine, (3) piroxicam, (4) kétoprofène, (5) nimesulide, (6) ibuprofène, (7) naproxène. (D'après Y. L. Chen et S. M. Wu, *Anal. Bioanal. Chem.*, **2005**, *381*, 907, **DOI** : 10.1007/s00216-004-2970-x. Avec autorisation de Springer-Verlag.)



Naproxène



Ibuprofène



Tolmétine

Modèles moléculaires de médicaments anti-inflammatoires : naproxène, ibuprofène et tolmétine. On pense que ces anti-inflammatoires non stéroïdaux soulagent la douleur en inhibant la synthèse des prostaglandines produites par le corps humain en réponse à la présence de toxines, d'agents infectieux et de fluides tissulaires qui résultent du processus d'inflammation. Des concentrations élevées en prostaglandine causent fièvre et douleur. On connaît aussi l'ibuprofène sous les noms de Motrin, Advin et Nuprin, le naproxène sodique sous le nom d'Aleve et la tolmétine sous le nom de Tolectin. On les a tous utilisés pour traiter les symptômes de l'arthrite et soulager les douleurs causées par la goutte, la bursite, la périarthrite, les tendinites, les foulures, les entorses et autres blessures, ainsi que les crampes menstruelles. L'ibuprofène et le naproxène sont en vente libre aux U. S. A.

Les protéines, les acides aminés et les hydrates de carbone peuvent tous être séparés en un minimum de temps par électrophorèse capillaire de zone. Dans le cas des hydrates de carbone neutres, les séparations sont précédées par la formation de complexes borates chargés négativement. La séparation d'un mélange de protéines est illustrée par la **figure 34-12**. L'encadré 34-1 discute de l'utilisation de barrettes d'électrophorèse capillaire pour le séquençage ADN.

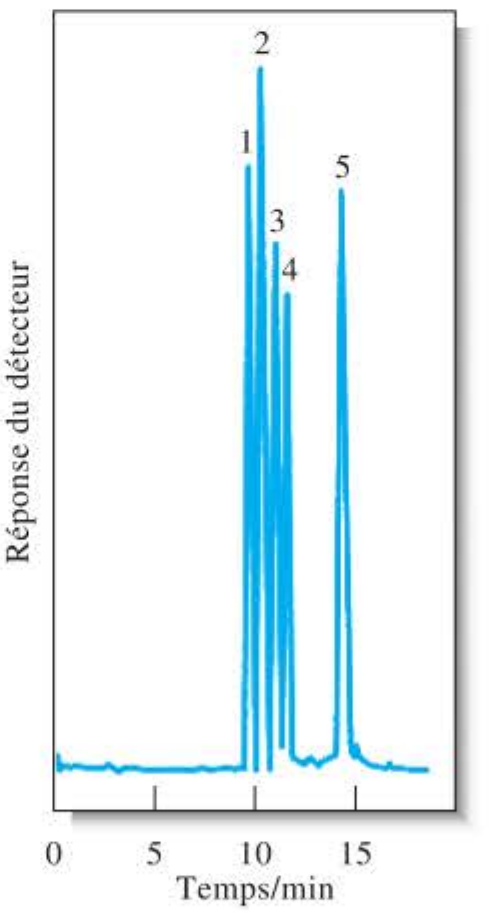


Figure 34-12 Séparation d'un mélange de protéines modèles par électrophorèse capillaire de zone. Conditions : pH 2,7 tampon ; détection d'absorbance à 214 nm ; 22 kV, 10 µA. Pics identifiés dans le tableau suivant.

Protéines modèles séparées à pH 2,7

N° du pic	Protéine	Masse moléculaire	pH isoélectrique
1	cytochrome c	12 400	10,7
2	lysozyme	14 100	11,1
3	trypsine	24 000	10,1
4	trypsinogène	23 700	8,7
5	inhibiteur de trypsine	20 100	4,5

ENCADRÉ 34-1

Barrette d'électrophorèse capillaire pour le séquençage ADN

Un objectif majeur du projet de génome humain était la détermination de l'ordre des quatre bases, l'adénine (A), la cytosine (C), la guanine (G) et la thymine (T) dans les molécules d'ADN. Cette séquence définit le code génétique d'un individu. La nécessité du séquençage de l'ADN est à l'origine du développement de plusieurs nouveaux appareils analytiques. Les barrettes d'électrophorèse capillaire sont parmi les plus attrayantes de ces approches.[11] Dans cette technique, jusqu'à 96 capillaires fonctionnent en parallèle. Les capillaires sont garnis d'une matrice de séparation, le plus souvent un gel de polyacrylamide linéaire. Les capillaires ont un diamètre intérieur de 35 à 75 µm et une longueur de 30 à 60 cm.

Lors du séquençage, l'ADN extrait des cellules est fragmenté suivant différentes approches. Selon la base située à l'extrémité du fragment, un colorant fluorescent parmi quatre est fixé aux divers fragments. L'échantillon contient un grand nombre de fragments de différentes longueurs, chacun portant un marqueur fluorescent. Sous l'influence du champ électrophorétique, les fragments de faible masse moléculaire se déplacent plus vite et atteignent le détecteur avant les fragments de masse moléculaire élevée. La séquence d'ADN est déterminée par la séquence des colorants des fragments élués. Des lasers sont utilisés pour exciter la fluorescence des colorants. On a décrit plusieurs techniques différentes pour détecter la fluorescence. Une méthode fait appel à un système de balayage tel que le faisceau de capillaires soit déplacé par rapport au laser d'excitation et au système de détection à quatre longueurs d'onde. Dans le système de détection illustré sur la **figure 34E-1**, un faisceau laser est focalisé par une lentille sur la barrette de capillaires. La zone éclairée par le laser se reflète sur un détecteur CCD (voir paragraphe 25A-4). Des filtres permettent de sélectionner les longueurs d'onde afin de détecter les quatre couleurs. La séparation simultanée de 11 fragments d'ADN dans 100 capillaires a été publiée.[12] Il existe d'autres systèmes tels qu'un détecteur de flux (cytométrie) du liquide de gaine et un détecteur qui utilise deux lasers à diode pour l'excitation. Des appareils commerciaux peuvent être fournis par plusieurs sociétés. Des séquenceurs de DNA miniaturisés ont été développés à l'aide de la technologie « laboratoire sur puce ». Ces systèmes miniaturisés sont devenus plus portables, ce qui devrait permettre de les utiliser en médecine légale et dans d'autres applications.

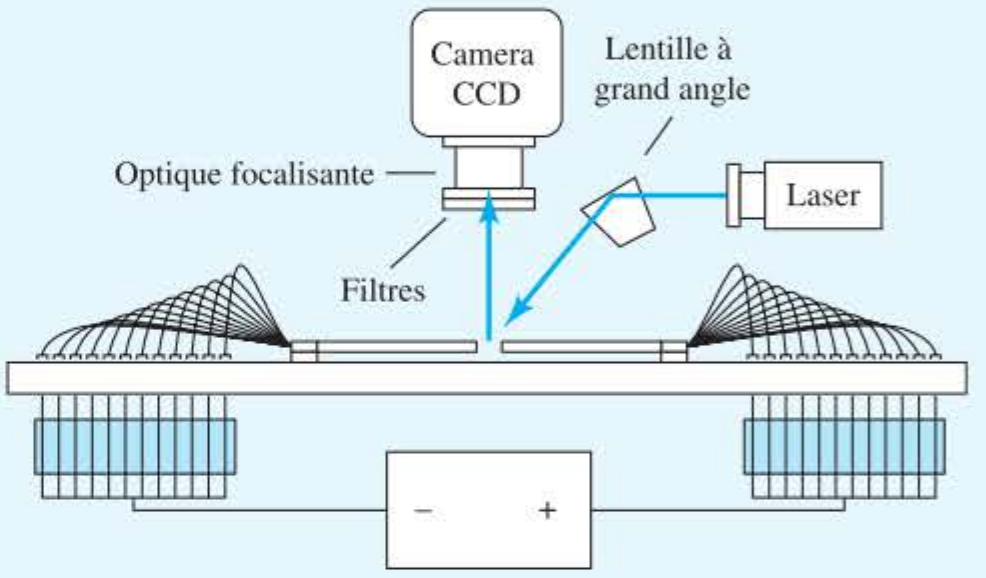


Figure 34E-1 Système de détection de fluorescence laser sur colonne pour barrettes d'électrophorèse capillaire. Un laser est focalisé en ligne sur la barrette de capillaires à un angle de 45°. La fluorescence est filtrée et détectée par une caméra CDD à travers une lentille à grand angle. (Reproduit (adapté) avec l'autorisation de K. Ueno et E. S. Yeung, *Anal. Chem.*, **1994**, *66*, 1424, **DOI** : 10.1021/ac00081a010. Copyright 1994 American Chemical Society)

Résumé de la feuille de calcul Dans le chapitre 15 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*, 2e éd., on utilise des données d'électrophorèse capillaire pour déterminer les mobilités d'ions inorganiques. On emploie aussi des résultats d'électrophorèse capillaire pour déterminer les valeurs de pK_a de plusieurs acides faibles organiques.

34D L'ÉLECTROCHROMATOGRAPHIE CAPILLAIRE

L'**électrochromatographie capillaire** (ECC) est un hybride de la CLHP et de l'électrophorèse capillaire qui offre les avantages de ces deux techniques.[13] Comme la CLHP, elle s'applique à la séparation d'espèces neutres. Comme l'électrophorèse capillaire,

[11] Pour une revue, voir I. Kheterpal et R. A. Mathies, *Anal. Chem.*, **1999**, *71*, 31A, **DOI** : 10.1021/ac99099w ; M. Geiger, A. L. Hogerton et M. T. Bowser, *Anal. Chem.*, **2012,** *84,* 577, **DOI** : 10.1021/ac203205a ; N. W. Frost, M. Jing et M. T. Bowser, *Anal. Chem.*, **2010,** *82,* 4682, **DOI** : 10.1021/ac1011511c.

[12] K. Ueno et E. S. Yeung, *Anal. Chem.*, **1994**, *66*, 1424, **DOI** : 10.1021/ac00081a010.

[13] Pour une discussion de cette méthode, voir L. A. Colon, Y. Guo et A. Fermier, *Anal. Chem.*, **1997**, *69*, 461A, **DOI** : 10.1021/ac9717245.

elle permet des séparations extrêmement efficaces sur des microvolumes de solution d'échantillon sans utiliser le système de pompage à haute pression nécessaire en CLHP. En ECC, la phase mobile traverse la phase stationnaire par écoulement électro-osmotique. Comme le montre la figure 34-7, le pompage électro-osmotique donne naissance à un profil plat au lieu du profil parabolique qui résulte de l'écoulement sous pression. Le profil plat du pompage osmotique permet d'obtenir des bandes étroites et donc une grande efficacité de séparation.

34D-1 L'électrochromatographie sur colonnes remplies

L'électrochromatographie sur colonnes remplies est la plus récente des techniques d'électroséparation. Dans cette méthode, un solvant polaire s'écoule par flux électro-osmotique à travers un capillaire qui est rempli d'un support de CLHP à phase inversée. La séparation dépend de la distribution des analytes entre la phase mobile et la phase stationnaire liquide fixée sur le support. La **figure 34-13** montre un électrochromatogramme de séparation de 16 hydrocarbures polyaromatiques dans un capillaire de 33 cm de long et de 75 µm de diamètre intérieur. La phase mobile est constituée d'acétonitrile dans une solution 4 mM de borate de sodium. La phase stationnaire est constituée de particules de 3 µm de silice greffées de groupements octadécyle.

34D-2 La chromatographie capillaire électrocinétique micellaire

Les méthodes d'électrophorèse capillaire qui ont été décrites ne s'appliquent pas à la séparation de solutés non chargés. Toutefois, en 1984, Terabe et ses collaborateurs[14] ont décrit une modification de la méthode qui permet de séparer des composés aromatiques nitrés et des phénols de faible masse molaire avec un appareillage tel que celui de la figure 34-5. Dans cette technique, on introduit un tensioactif à une concentration où se forment des **micelles**. En solution aqueuse, des micelles se forment lorsque la concentration d'une espèce ionique à longue chaîne hydrocarbonée dépasse une valeur appelée **concentration micellaire critique** (CMC). Dans ces conditions, le tensioactif forme des agrégats sphériques de 40 à 100 ions avec les queues hydrocarbonées à l'intérieur de l'agrégat et les

Les **micelles** sont des agrégats sphériques de tensioactifs avec les queues hydrocarbonées tournées vers l'intérieur et les extrémités chargées à l'extérieur, au contact de l'eau. Voir note en marge à la page 769.

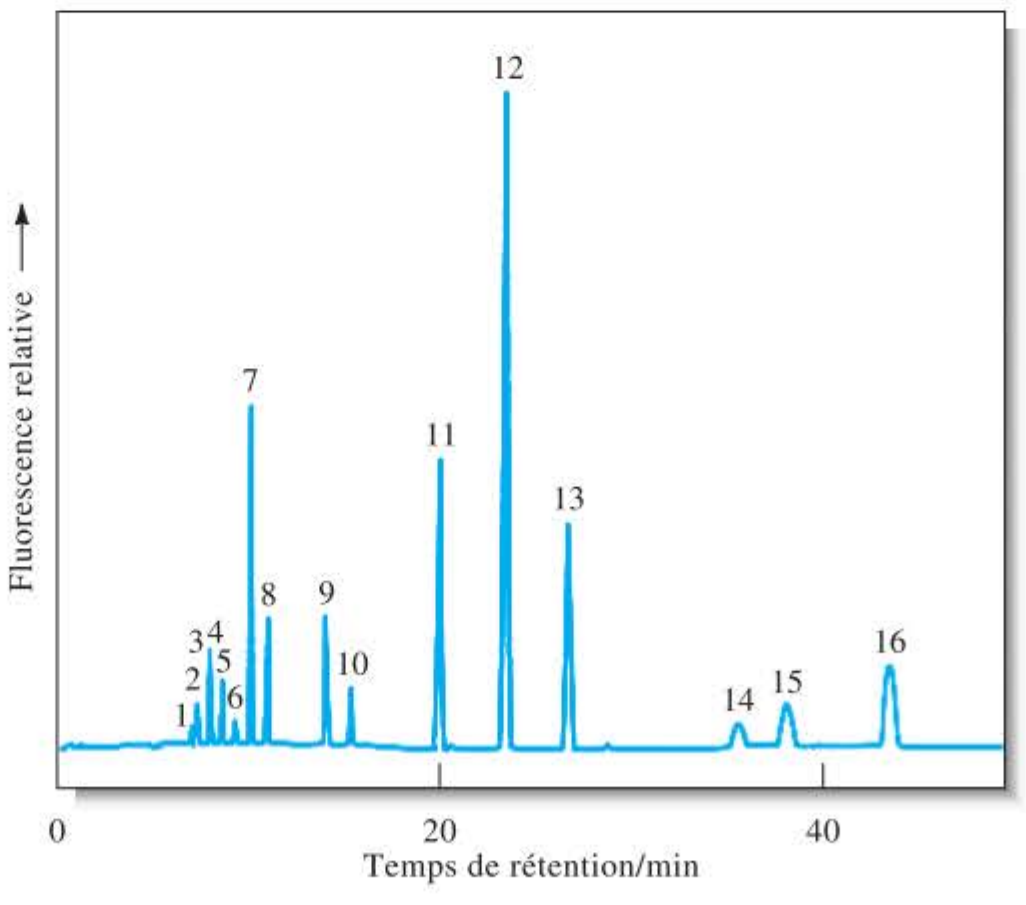


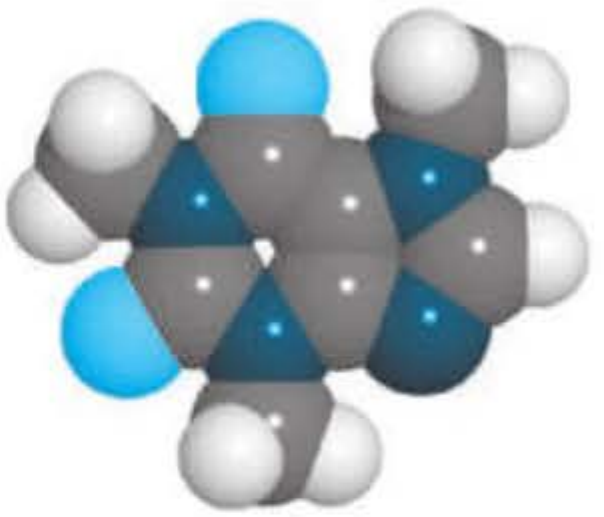
Figure 34-13 Électrochromatogramme montrant la séparation par électrochromatographie de 16 hydrocarbures polyaromatiques (≈10^{-6} à 10^{-8} M en chaque composé). Pics : (1) naphtalène, (2) acénaphtylène, (3) acénaphtène, (4) fluorène, (5) phénanthrène, (6) anthracène, (7) fluoranthène, (8) pyrène, (9) benz[*a*]anthracène, (10) chrysène, (11) benzo[*b*]fluoranthène, (12) benzo[*k*]fluoranthène, (13) benzo[*a*]pyrène, (14) dibenz[*a,h*]anthracène, (15) benzo[*ghi*]pérylène, (16) indéo[1,2,3-*cd*]pyrène. (Reproduit (adapté) avec l'autorisation de C. Yan et al., *Anal. Chem.*, **1995**, *67*, 2026, **DOI** : 10.1021/ac00109a020. Copyright 1995 *American Chemical Society*.)

[14] S. Terabe et al., *Anal. Chem.*, **1984**, *56*, 111, **DOI** : 10.1021/ac00265a031 ; S. Terabe, K. Otsuka, et T. Ando, *Anal. Chem.*, **1985**, *57*, 841, **DOI** : 10.1021/ac00281a014 ; S. Terabe, *Anal. Chem.*, **2004**, *76*, 240A, **DOI** : 10.1021/ac0415859.

extrémités chargées au contact de la phase aqueuse. Les micelles constituent une seconde phase stable capable d'incorporer des composés non polaires dans la partie hydrocarbonée des particules, en *dissolvant* ainsi les espèces non polaires. On observe notamment cette dissolution quand on nettoie une surface grasse à l'aide d'une solution de détergent.

L'électrophorèse capillaire effectuée en présence de micelles est appelée la **chromatographie capillaire électrocinétique micellaire.** Dans cette technique, on ajoute au tampon un tensioactif en concentration supérieure à la CMC. Dans la plupart des cas, on utilise du dodécylsulfate de sodium. La surface d'une micelle anionique de ce type possède une charge négative très élevée, ce qui lui confère une grande mobilité électrophorétique. Cependant, la plupart des tampons donnent naissance à un flux électro-osmotique tellement important vers la cathode que les micelles anioniques sont également entraînées vers cette électrode, mais beaucoup plus lentement. Ainsi, pendant l'expérience, le mélange tampon est constitué d'une phase aqueuse qui se déplace rapidement et d'une phase micellaire qui se déplace plus lentement. Quand on introduit un échantillon dans ce milieu, les constituants se distribuent entre la phase aqueuse et la phase hydrocarbonée à l'intérieur des micelles. Les positions d'équilibre dépendent de la polarité des solutés. Avec des solutés polaires, la solution aqueuse est favorisée, alors qu'avec des composés non polaires, c'est l'environnement hydrocarboné qui est préféré.

Ce phénomène est tout à fait semblable à ce qui se passe dans une colonne de chromatographie de partage liquide, sauf que la « phase stationnaire » se déplace dans la colonne à une vitesse beaucoup plus faible que la phase mobile. Le mécanisme de séparation est identique dans les deux cas et dépend des différences de constantes de distribution des analytes entre la phase aqueuse mobile et la **phase pseudo-stationnaire** hydrocarbonée. Ce processus est donc une vraie chromatographie, c'est pourquoi on l'appelle *chromatographie* capillaire électrocinétique micellaire. La **figure 34-14** illustre deux séparations effectuées à l'aide de cette méthode.



Modèle moléculaire de la caféine. La caféine stimule le cortex cérébral en inhibant un enzyme qui inactive une certaine forme d'adénosine triphosphate, la molécule qui fournit l'énergie. On trouve de la caféine dans le café, le thé et les boissons au cola.

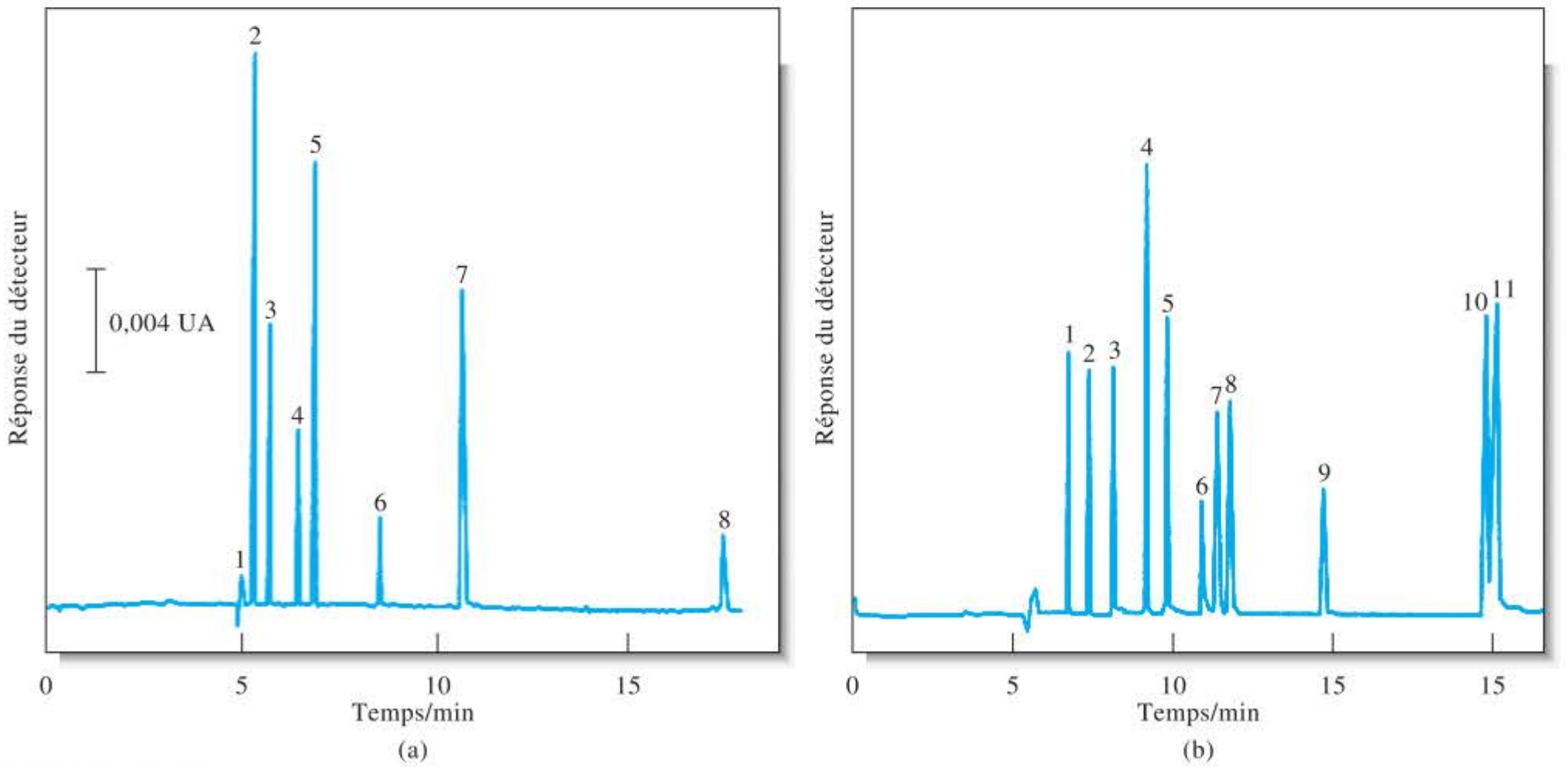


Figure 34-14 Exemples de séparations par chromatographie capillaire électrocinétique micellaire. (a) Quelques composés modèles : 1 = méthanol, 2 = résorcinol, 3 = phénol, 4 = *p*-nitroaniline, 5 = nitrobenzène, 6 = toluène, 7 = naphtol-2, 8 = soudan III. Capillaire : 50 µm de diamètre intérieur, 500 mm jusqu'au détecteur. Tension appliquée 15 kV. Détection par absorption UV à 210 nm. (b) Analyse d'un médicament : 1 = acétaminophène, 2 = caféine, 3 = sulpyrine, 4 = naproxène, 5 = guaïphénésine, 6 = impureté, 7 phénacétine, 8 = éthenzamide, 9 = isopro-4-pylantipyrine, 10 = noscapine, 11 = chlorophéniramine et tipépidine. Capillaire comme en (a). Tension appliquée 20 kV. Détection par absorption UV à 220 nm. (Reproduit d'après S. Terabe, *Trends Anal. Chem.*, **1989,** *8,* 129, **DOI** : 10.1016/0165-9936(89)85022-8, avec autorisation de Elsevier.)

La chromatographie capillaire en présence de micelles semble avoir un avenir prometteur. Un avantage de cette technique hybride sur la CLHP est une efficacité de colonne beaucoup plus élevée (plus de 100 000 plateaux théoriques). De plus, en chromatographie capillaire électrocinétique micellaire, pour modifier la composition de la seconde phase, il suffit de modifier la composition micellaire du tampon. Par contre, en CLHP, on ne peut modifier la composition de la seconde phase qu'en changeant de type de remplissage de colonne. La chromatographie capillaire électrocinétique micellaire semble particulièrement utile pour séparer de petites molécules qu'il est impossible de séparer par électrophorèse traditionnelle.

Résumé de la feuille de calcul Dans le dernier exercice du chapitre 15 de *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*, 2e éd., on utilise la chromatographie capillaire électrocinétique micellaire pour déterminer la concentration micellaire critique (CMC) d'un tensioactif. On développe une équation pour relier le facteur de rétention à la CMC. On utilise ensuite les durées de rétention pour déterminer la CMC par analyse de régression.

34E LE FRACTIONNEMENT D'ÉCOULEMENT DE CHAMP

Le fractionnement d'écoulement de champ* décrit un groupe de techniques analytiques que l'on commence à utiliser dans la séparation et la caractérisation de matériaux dissous ou en suspension tels que des polymères, des grandes particules et des colloïdes. Bien que le concept FFF ait d'abord été décrit par Giddings en 1966,[15] ce n'est que récemment que l'on a mis en évidence ses applications pratiques et ses avantages sur d'autres méthodes.[16]

34E-1 Les mécanismes de séparation

En fractionnement d'écoulement de champ, les séparations se produisent dans un canal d'écoulement de faible épaisseur comme le montre la **figure 34-15**. Ce canal mesure de 25 à 100 cm de long et 1 à 3 cm de large. L'épaisseur de cette structure en forme de ruban est généralement de 50 à 500 µm. Le canal est découpé dans une fine entretoise et intercalé entre deux parois. On applique un champ électrique, thermique ou centrifuge perpendiculairement à la direction d'écoulement. Sinon, on peut utiliser un écoulement transversal perpendiculaire à l'écoulement principal.

En pratique, on injecte l'échantillon à l'entrée du canal. On applique ensuite le champ extérieur de part et d'autre des faces du canal, comme l'illustre la figure 34-15. En présence du champ, les constituants de l'échantillon se déplacent vers la **paroi d'accumulation** à une vitesse déterminée par la force d'interaction du constituant avec le champ. Les constituants de l'échantillon atteignent rapidement une distribution de concentration stationnaire près de la paroi d'accumulation, comme le montre la **figure 34-16**. L'épaisseur moyenne l de la couche de constituant est liée au coefficient de diffusion D de la molécule et à la vitesse vers la paroi u induite par le champ. Plus le constituant se déplace rapidement dans le champ, plus mince est la couche près de la paroi. Plus le coefficient de diffusion est grand, plus la couche est épaisse. Puisque les constituants de l'échantillon ont des valeurs de D et u différentes, l'épaisseur moyenne de la couche change selon le constituant.

---

*N.d.tr. : en anglais : *Field Flow Fractionation, FFF*.

[15] J. C. Giddings, *Sep. Sci.*, **1996**, *1*, 123, **DOI** : 10.1080/01496396608049439.

[16] Pour une revue des méthodes FFF, voir J. C. Giddings, *Anal. Chem.*, **1995**, *67*, 592A, **DOI** : 10.1021/ac00115a001.

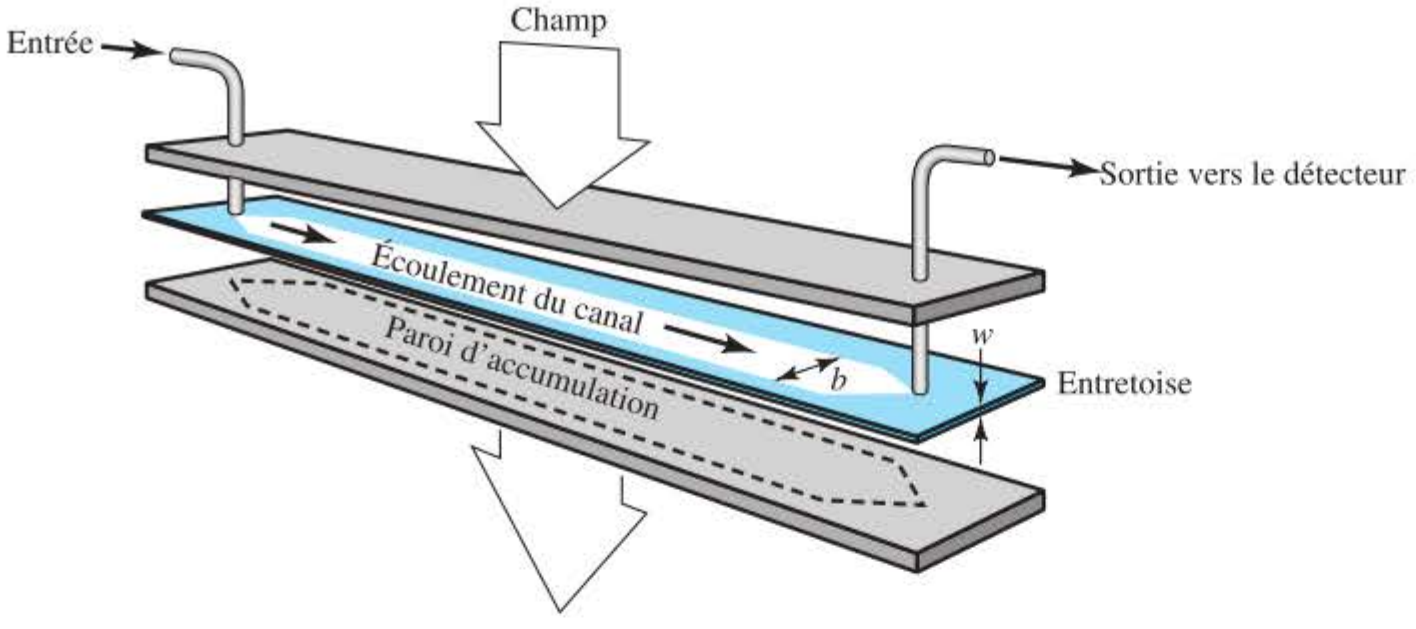


Figure 34-15 Schéma d'un canal d'écoulement FFF intercalé entre deux parois. Un champ extérieur (électrique, thermique ou centrifuge) est appliqué perpendiculairement à la direction d'écoulement.

Dès que les constituants ont atteint leur profil stationnaire près de la paroi d'accumulation, l'écoulement du canal commence. Cet écoulement est laminaire, avec un profil parabolique que l'on montre à gauche de la **figure 34-16**. Le flux porteur principal a la plus grande vitesse au centre du canal et la plus faible près des parois. Les constituants qui interagissent le plus avec le champ se concentrent très près de la paroi, comme le constituant A sur la figure 34-17, et sont élués à faible vitesse par le solvant. Les constituants B et C avancent plus dans le canal et sont soumis à une plus grande vitesse du solvant. L'ordre d'élution est donc C, puis B, puis A. Les constituants qui sont séparés par FFF passent dans un détecteur d'absorption UV-visible, d'indice de réfraction ou de fluorescence situé à l'extrémité du canal d'écoulement. Ces détecteurs sont semblables à ceux que l'on utilise dans les séparations par CLHP. Le résultat de la séparation est un graphique de la réponse du détecteur en fonction du temps, appelé un **fractogramme** qui est semblable à un chromatogramme en chromatographie.

En **fractionnement d'écoulement de champ**, les constituants qui interagissent le plus avec le champ appliqué se concentrent près de la paroi d'accumulation. Le flux porteur élue les constituants qui sont étalés dans le canal avant ceux qui sont concentrés près de la paroi d'accumulation.

34E-2 Les méthodes de fractionnement d'écoulement de champ

Plusieurs techniques de FFF résultent de l'application de différents types de champs ou de gradients.[17] À ce jour, on a utilisé des méthodes FFF de **sédimentation**, **électriques**, **thermiques** et d'**écoulement**.

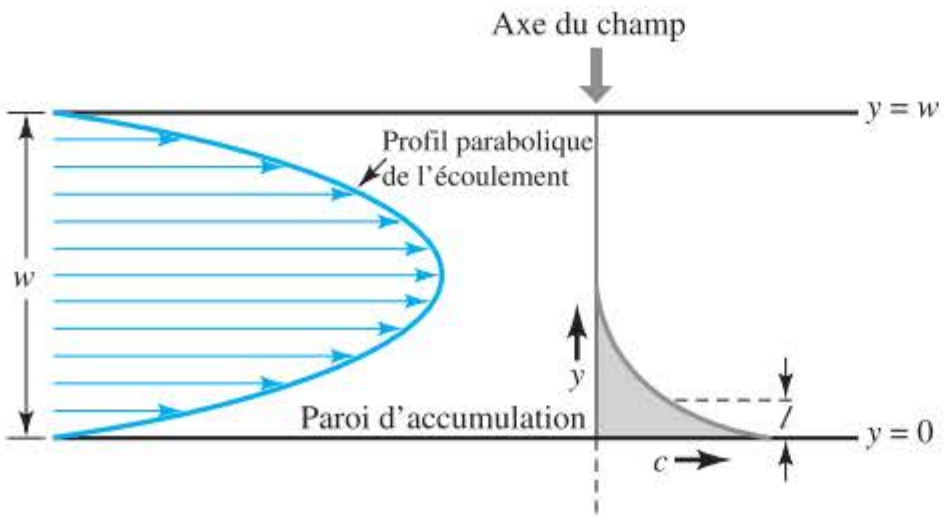


Figure 34-16 Lorsque le champ est appliqué en FFF, les composants se déplacent vers la paroi d'accumulation où il se forme un profil de concentration exponentiel, comme on le voit à droite. Les constituants s'étendent sur une distance y dans le canal. L'épaisseur moyenne de la couche, l, est différente pour chaque constituant. Quand on fait circuler le flux porteur principal, on observe le profil parabolique d'écoulement du solvant que l'on montre à gauche.

[17] Pour une discussion des diverses méthodes FFF, voir J. C. Giddings, *Unified Separation Science*, ch. 9. New York : Wiley, 1991 ; M. E. Schimpf, K. Caldwell et J. C. Giddings, éds., *Field-Flow Fractionation Handbook*. New York : Wiley, 2000.

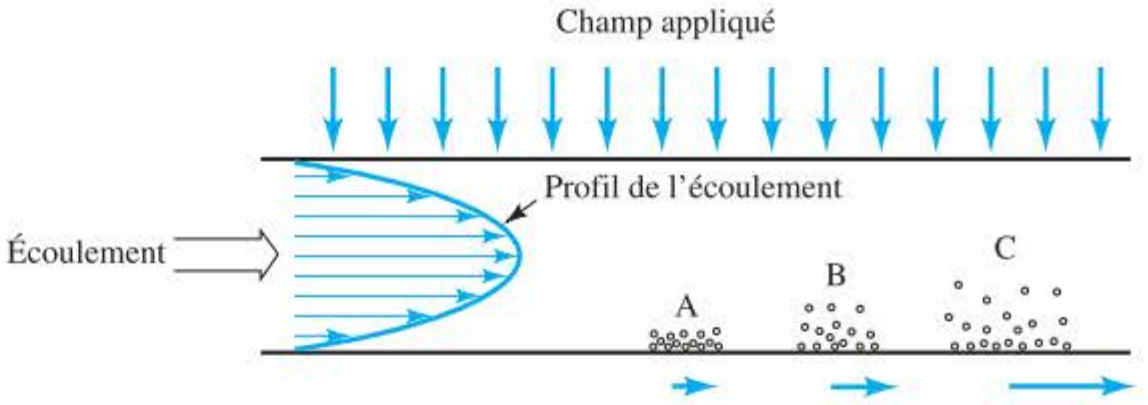


Figure 34-17 Trois constituants A, B et C se concentrent de manière différente près de la paroi d'accumulation en FFF à cause de leurs interactions différentes avec le champ extérieur. Quand on fait circuler le flux, le constituant A est soumis à la plus faible vitesse du solvant puisque il est le plus près de la paroi. Le constituant B avance plus dans le canal et est soumis à une plus grande vitesse d'écoulement. Le constituant C, qui interagit le moins avec le champ, est soumis à la plus grande vitesse d'écoulement du solvant et se déplace donc le plus rapidement.

Fractionnement d'écoulement de champ par sédimentation

Le FFF par sédimentation est de loin la forme la plus utilisée. Dans cette technique, le canal est enroulé et inséré dans une centrifugeuse, comme l'illustre la **figure 34-18**. Les constituants qui ont les plus grandes masses et densités sont poussés vers la paroi par la force de sédimentation (centrifugation) et élués en dernier. Les espèces à faible masse molaire sont éluées les premières. Il y a une sélectivité relativement élevée entre particules de différentes tailles en FFF par sédimentation. La **figure 34-19** montre la séparation de petites billes de polystyrène de divers diamètres par FFF par sédimentation.

Comme les forces de centrifugation sont relativement faibles pour les petites molécules, la technique de FFF par sédimentation s'applique surtout pour des molécules qui ont des masses molaires supérieures à 10^6 comme les polymères, les macromolécules biologiques, les colloïdes naturels et industriels, les émulsions et les particules subcellulaires.

Fractionnement d'écoulement par champ électrique

En FFF électrique, on applique un champ électrique perpendiculairement à la direction de l'écoulement. La rétention et la séparation reposent sur les charges électriques. Les espèces les plus chargées sont les plus attirées vers la paroi d'accumulation. Les espèces moins chargées ne sont pas aussi compactées et se répandent plus dans la région d'écoulement plus élevée. Ainsi, les espèces qui ont la charge la plus faible sont éluées d'abord, et celles qui ont une charge élevée sont retenues plus longtemps.

Figure 34-18 Appareil de sédimentation FFF. (Document de Postnova Analytics.)

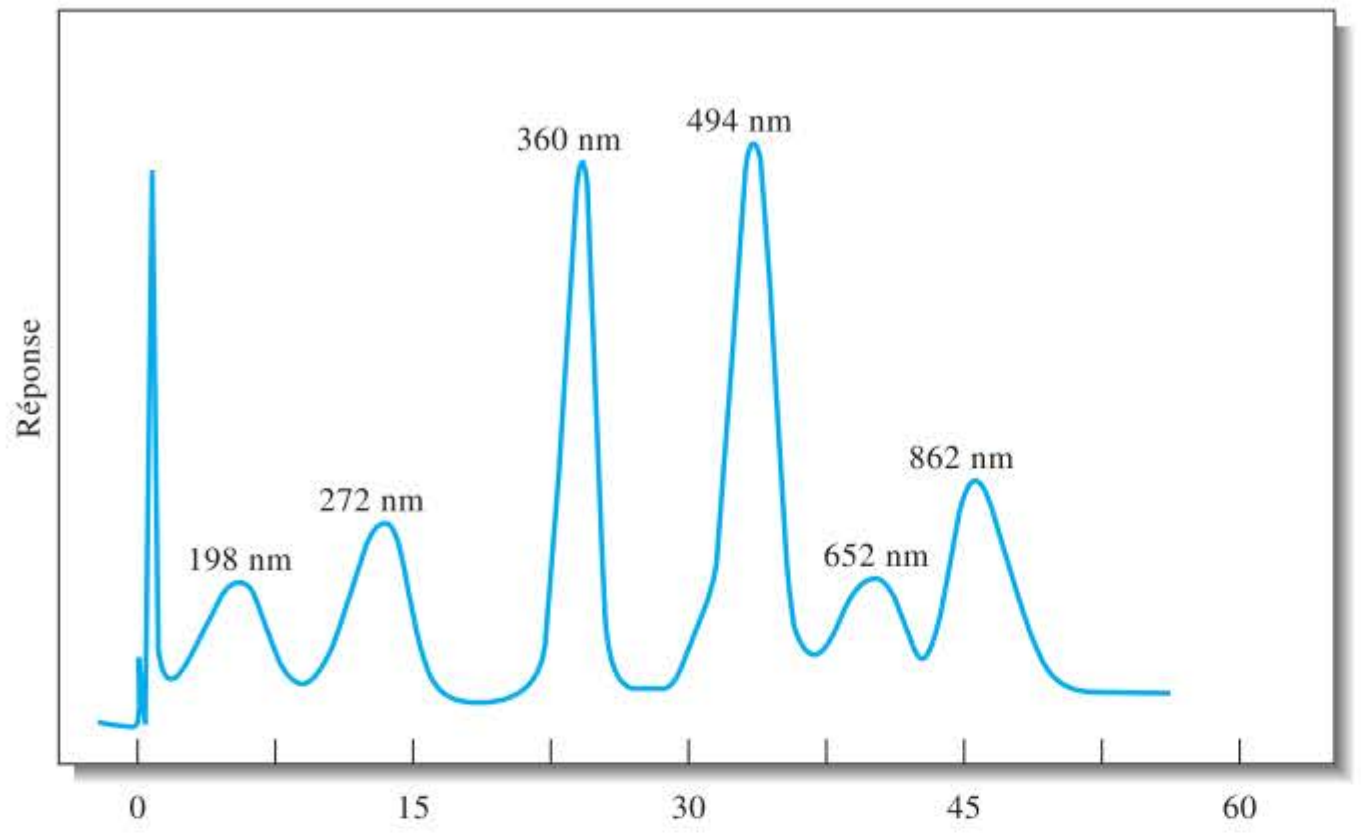


Figure 34-19 Fractogramme illustrant la séparation de billes de polystyrène de divers diamètres par sédimentation FFF. La vitesse d'écoulement du canal était de 2 mL/min. (Document de FFFractionation, LLC, Salt Lake City, UT.)

Comme les champs électriques sont très puissants, on peut même séparer de petits ions par FFF électrique. Cependant, des effets d'électrolyse limitent les applications de cette méthode à la séparation de mélanges de protéines et d'autres grosses molécules.

Fractionnement d'écoulement par champ thermique

En FFF thermique, on applique un champ thermique perpendiculaire à la direction de l'écoulement en formant un gradient de température de part et d'autre du canal FFF. La différence de température induit une diffusion thermique dans laquelle la vitesse du mouvement est liée au coefficient de diffusion thermique des espèces.

Le FFF thermique convient particulièrement bien à la séparation des polymères synthétiques de masses molaires comprises entre 10^3 et 10^7. Cette technique présente des avantages significatifs sur la chromatographie par exclusion stérique pour les polymères de masse molaire élevée. Cependant, les polymères de faible masse molaire sont mieux séparés par les méthodes d'exclusion stérique. En plus des polymères, on a séparé des particules et des colloïdes par FFF thermique.[18]

Fractionnement d'écoulement de champ par écoulement

La plus polyvalente de toutes les techniques FFF est sans doute le FFF par écoulement dans lequel le champ extérieur est remplacé par un lent écoulement transversal de liquide porteur.[19] Le flux perpendiculaire transporte le matériau vers la paroi d'accumulation de manière non sélective. Toutefois, les épaisseurs des couches stationnaires diffèrent selon les constituants parce qu'elles ne dépendent pas seulement de la vitesse de transport, mais aussi de la diffusion moléculaire. Il se forme des distributions exponentielles de différentes épaisseurs, comme en FFF normal.

---

[18] P. M. Shiundu, G. Liu et J. C. Giddings, *Anal. Chem.*, **1995**, *67*, 2705, **DOI** : 10.1021/ac00111a032.

[19] Voir K. Wahlund et L. Nilsson, *Field-Flow Fractionation in Biopolymer Analysis*, S. K. R. Williams et K. D. Caldwell, éds., New York : Springer-Verlag, 2012.

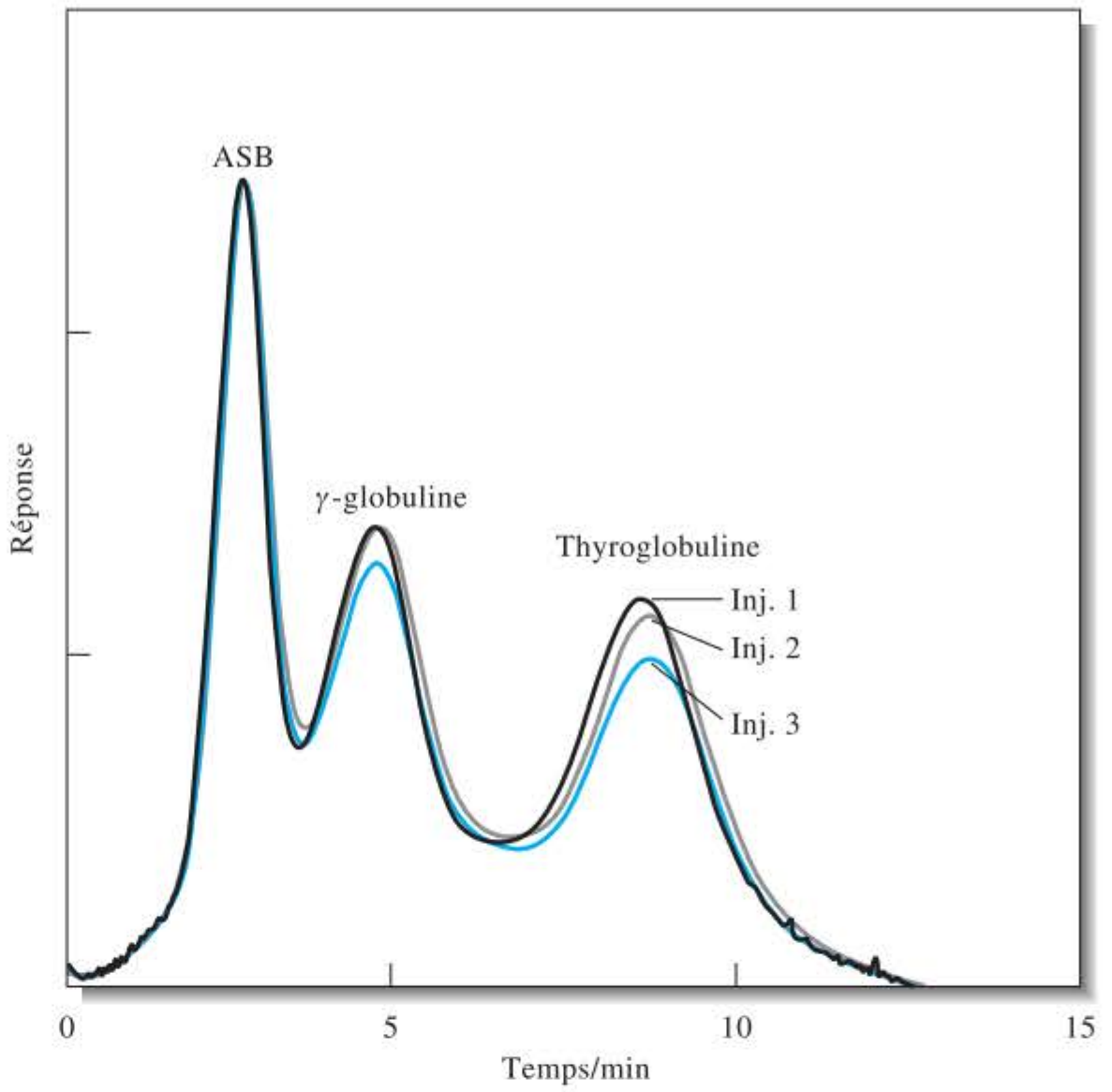


Figure 34-20 Séparation de trois protéines par FFF par écoulement. On montre trois injections différentes. Dans cette expérience, on a concentré l'échantillon à l'entrée du canal à l'aide d'un écoulement opposé. (Reproduit (adapté) avec l'autorisation de H. Lee, S. K. R. Williams et J. C. Giddings, *Anal. Chem.*, **1998**, *70*, 2495, **DOI** : 10.1021/ac9710792. Copyright 1998 *American Chemical Society*.)

On a appliqué le FFF par écoulement à des protéines, des polymères synthétiques et une série de particules colloïdales. La **figure 34-20** illustre la séparation de trois protéines par FFF par écoulement. La reproductibilité est illustrée par les fractogrammes de trois injections.

34E-3 Avantages des méthodes FFF sur les méthodes chromatographiques

Le fractionnement d'écoulement de champ présente plusieurs avantages évidents sur les méthodes chromatographiques pour quelques applications. D'abord, on n'a besoin ni de remplissage, ni de phase stationnaire pour effectuer la séparation. Dans quelques systèmes chromatographiques, il peut y avoir des interactions indésirables entre le remplissage ou la phase stationnaire et les constituants de l'échantillon. Quelques solvants ou matériaux d'échantillon adsorbent ou réagissent avec la phase stationnaire ou son support. Les macromolécules et les particules sont particulièrement sujettes à ces interactions indésirables.

La géométrie et les profils d'écoulement impliqués en FFF sont bien caractérisés. De même, les effets de la plupart des champs externes peuvent être facilement modélisés. Par conséquent, on peut faire des prédictions théoriques quasiment exactes de la rétention et de la hauteur des plateaux théoriques en FFF. En comparaison, les prédictions en chromatographie sont relativement inexactes.

Enfin, le champ extérieur régit la rétention en FFF. Avec les FFF électrique, centrifuge et d'écoulement, on peut faire varier les forces perpendiculaires rapidement et de manière programmée. Ceci confère au FFF une certaine polyvalence lui permettant de s'adapter aux divers types d'échantillons. On peut aussi facilement optimiser ces méthodes en ce qui concerne la résolution et la vitesse de séparation.

Bien que le fractionnement d'écoulement de champ ne se soit ajouté que récemment aux méthodes analytiques de séparation, il se révèle très complémentaire de la chromatographie. À présent, les méthodes FFF conviennent le mieux aux macromolécules

et aux particules qui ont des masses molaires supérieures au domaine des méthodes chromatographiques. Toutefois, les méthodes chromatographiques sont supérieures pour les substances à faible masse moléculaire.

SUR LE WEB

Utilisez un moteur de recherche pour trouver des articles sur l'électrophorèse capillaire avec détection par spectrométrie de masse. Quels sont les principaux défis lors du couplage de l'électrophorèse capillaire avec un spectromètre de masse ? Quels types de spectromètres de masse utilise-t-on le plus dans les applications couplées électrophorèse capillaire-spectrométrie de masse ? Trouve-t-on des systèmes commerciaux électrophorèse capillaire-spectrométrie de masse ? Quelles sociétés produisent des systèmes électrophorèse capillaire-spectromètre de masse ? Décrivez les principales applications pour lesquelles on utilise l'électrophorèse capillaire-spectrométrie de masse. Quelle information unique a-t-on obtenu par cette méthode ?

QUESTIONS ET PROBLÈMES

34-1. Citez les types de substances auxquelles les méthodes de séparation suivantes s'appliquent le mieux.
*(a) chromatographie en fluide supercritique
(b) chromatographie sur couche mince
*(c) électrophorèse capillaire de zone
(d) FFF par sédimentation
*(e) FFF par écoulement
(f) chromatographie capillaire électrocinétique micellaire

34-2. Définissez
*(a) fluide supercritique
(b) point critique
*(c) chromatographie bidimensionnelle sur couche mince
(d) mobilité électrophorétique
*(e) concentration micellaire critique
(f) FFF par champ électrique

***34-3.** Quelles propriétés d'un fluide supercritique sont importantes en chromatographie ?

34-4. Décrivez l'effet de la pression sur la chromatographie en fluide supercritiques.

***34-5.** En quoi les appareils de chromatographie en fluide supercritique diffèrent-ils de ceux de (a) la CLHP et (b) la chromatographie gazeuse ?

34-6. Citez quelques avantages du CO_2 supercritique comme phase mobile pour les séparations chromatographiques.

***34-7.** Quelle propriété importante des fluides supercritiques est liée à leur masse volumique ?

34-8. Comparez la chromatographie en fluide supercritique avec d'autres méthodes de chromatographie sur colonne.

***34-9.** Quels sont les effets des modifications suivantes sur le temps d'élution en chromatographie par dioxyde de carbone supercritique ?
(a) Augmentation du débit, à température et pression constantes.
(b) Augmentation de la pression, à température et débit constants.
(c) Augmentation de la température, à pression et débit constants.

34-10. Quel est l'effet du pH sur la séparation des acides aminés par électrophorèse ? Pourquoi ?

***34-11.** Qu'est-ce que le flux électro-osmotique ? Pourquoi se produit-il ?

34-12. Comment pourrait-on de diminuer le flux électro-osmotique ? Pourquoi voudrait-on le diminuer ?

***34-13.** Quel est le principe de la séparation par électrophorèse capillaire de zone ?

34-14. Un cation inorganique a une mobilité de $5{,}13 \cdot 10^{-4}$ $cm^2\ s^{-1}\ V^{-1}$. Cet ion a un coefficient de diffusion de $9{,}1 \cdot 10^{-6}$ $cm^2\ s^{-1}$. Si l'on sépare cet ion par électrophorèse capillaire de zone dans un capillaire de 50,0 cm, quel est le nombre N de plateaux théoriques attendu si l'on applique des potentiels de
(a) 5 kV ?
(b) 10 kV ?
(c) 20 kV ?
(d) 30 kV ?

***34-15.** L'analyte cationique du problème 34-14 a été séparé par électrophorèse capillaire de zone dans un capillaire de 50,0 cm sous un potentiel de 20 kV. Dans ces conditions de séparation, la vitesse du flux électro-osmotique était de $0{,}65\ mm \cdot s^{-1}$ vers la cathode. Si le détecteur était placé à 40 cm de l'entrée du capillaire, combien de minutes faudrait-il pour que le cation d'analyte atteigne le détecteur après l'application du champ ?

34-16. Quel est le principe de la chromatographie capillaire électrocinétique micellaire ? En quoi diffère-t-elle de l'électrophorèse capillaire de zone ?

*34-17. Donnez un avantage majeur de la chromatographie capillaire électrocinétique micellaire sur la chromatographie liquide conventionnelle.

34-18. Qu'est-ce qui détermine l'ordre d'élution en FFF par sédimentation ?

*34-19. Trois grosses protéines sont dissociées au pH auquel on effectue la séparation FFF. Si l'on désigne les ions par A^{2+}, B^{+} et C^{3+}, donnez leur ordre d'élution.

34-20. Citez les principaux avantages et limitations du FFF par rapport aux méthodes chromatographiques.

34-21. **Problème-défi** La doxorubicine (DOX) est une anthracycline largement utilisée qui a été très efficace dans le traitement de la leucémie et du cancer du sein chez l'être humain. (A. B. Anderson, C. M. Ciriaks, K. M. Fuller et E. A. Ariaga, *Anal. Chem.*, **2003**, *75*, 8, **DOI** : 10.1021/ac020426r). Malheureusement, on a observé des effets secondaires tels que la toxicité pour le foie et la résistance aux médicaments. Dans leur étude, Anderson et al. ont utilisé la fluorescence induite par laser (FIL) comme mode de détection pour l'électrophorèse capillaire pour l'étude des métabolites de la DOX dans des cellules et dans des fragments subcellulaires. Les résultats suivants sont similaires à ceux obtenus par Anderson et al. pour le dosage quantitatif de la doxorubicine par FIL. On a mesuré les aires de pics EC en fonction de la concentration en DOX pour établir une courbe d'étalonnage.

Concentration en DOX/ nM	Aire de pic
0,10	0,10
1,00	0,80
5,00	4,52
10,00	8,32
20,00	15,7
30,00	26,2
50,00	41,5

(a) Déterminez l'équation de la courbe d'étalonnage et l'écart-type de la pente et de l'ordonnée à l'origine. Trouvez la valeur de R^2.

(b) Reformulez l'équation trouvée en (a) pour exprimer la concentration en termes de l'aire mesurée.

(c) On a trouvé que la limite de détection pour la DOX est de $3 \cdot 10^{-11}$ M. Si le volume injecté est de 100 pL, quelle est la limite de détection en moles ?

(d) On a injecté deux échantillons de concentration de DOX connue et obtenu des aires de pic de 11,3 et de 6,97. Quelles étaient les concentrations et leur écarts-types ?

(e) Dans certaines conditions, le pic de DOX nécessite 300 s pour atteindre le détecteur FIL. Quel serait le temps nécessaire si l'on doublait la tension appliquée ? Quel serait le temps nécessaire si la longueur du capillaire était doublée sous la même tension ?

(f) Le capillaire utilisé en (e) dans des conditions normales compte 100 000 plateaux. Que vaudrait N si l'on doublait la longueur du capillaire sous la même tension ? Que vaudrait N si l'on doublait la tension en gardant la longueur de colonne ?

(g) Pour un capillaire de 40,6 cm de long et d'un diamètre intérieur de 50 µm, que vaudrait la hauteur de plateau pour un capillaire avec $N = 100\,000$?

(h) Pour le même capillaire qu'en (g), que vaut la variance σ^2 d'un pic typique ?

PARTIE VII

Aspects pratiques de l'analyse chimique

Chapitre 35
Analyse des échantillons réels

Chapitre 36
Préparation des échantillons pour l'analyse

Chapitre 37
Décomposition et dissolution des échantillons

Chapitre 38
Quelques méthodes d'analyse

CHAPITRE 35

Analyse des échantillons réels

© Corbis

L'analyse d'échantillons réels, tels que les échantillons de sol et de roches ramenés de la lune par les astronautes d'Apollo, est généralement beaucoup plus complexe que l'analyse des matériaux étudiés dans l'enseignement de laboratoire. Comme on en discute dans ce chapitre, il n'est pas simple de choisir une méthode analytique pour des matériaux réels, il faut souvent consulter la littérature, modifier des méthodes existantes et faire de nombreux essais pour déterminer la validité de la méthode.

Cette photo montre un des astronautes d'Apollo effectuant un carottage du sol lunaire. Ces échantillons permettent de déterminer l'histoire géologique de la lune et sa relation à l'histoire de la terre.

Au début de cet ouvrage (paragraphe 1C), on a signalé qu'une analyse quantitative comporte une séquence d'étapes : (1) choix de la méthode, (2) échantillonnage, (3) préparation d'un échantillon de laboratoire, (4) définition des prises d'échantillon par mesure de masse ou de volume, (5) préparation de solutions des échantillons, (6) élimination des interférences, (7) parachèvement de l'analyse par la réalisation de mesures qui sont liées de manière connue à la concentration de l'analyte et (8) calcul des résultats et estimation de leur fiabilité. Dans les chapitres 1 à 34, on s'est focalisé sur les étapes 6, 7 et 8 et dans une moindre mesure sur les étapes 2 et 4. Cet ordre n'est pas dû au fait que les premières étapes sont peu importantes ou faciles. En fait, les étapes préliminaires peuvent être plus longues et difficiles que les deux étapes finales d'une analyse et entraîner les plus grandes sources d'erreur.

Ce sont des raisons pédagogiques qui ont amené à différer la présentation des étapes préliminaires. L'expérience a montré qu'il est plus facile de se familiariser aux techniques analytiques en effectuant d'abord des mesures sur des matériaux simples pour lesquels aucun choix de méthode n'est requis et pour lesquels les problèmes d'échantillonnage, de préparation et de dissolution de l'échantillon sont inexistants ou facilement résolus. C'est pourquoi jusqu'à présent on a surtout vu comment mesurer la concentration d'analytes dans des solutions aqueuses simples qui ne contiennent que peu d'espèces interférentes.

35A LES ÉCHANTILLONS RÉELS

Le dosage d'un analyte dans un échantillon simple est souvent plus facile que dans un matériau complexe parce qu'il ne faut contrôler qu'un petit nombre de paramètres et que les outils disponibles sont nombreux et faciles à l'emploi. Dans les systèmes simples, nos connaissances théoriques permettent d'anticiper les problèmes et d'y remédier.

En fait, les matériaux étudiés par les chimistes académiques et industriels ne sont généralement pas simples. Au contraire, la plupart des échantillons à analyser sont des mélanges complexes, contenant parfois des centaines d'espèces. Ces matériaux sont souvent loin de l'idéalité en termes de solubilité, volatilité, stabilité et homogénéité, et plusieurs étapes doivent précéder l'étape de mesure finale. En fait, la mesure finale peut être plus facile et plus rapide que chacune des étapes précédentes.

Ainsi, on a montré dans des chapitres antérieurs que la concentration en ions calcium d'une solution aqueuse se détermine facilement en la titrant par une solution étalon d'EDTA ou en mesurant son potentiel à l'aide d'une électrode spécifique à membrane. On peut également déterminer la teneur en calcium d'une solution par des mesures d'absorption atomique ou d'émission de flamme ou par précipitation d'oxalate de calcium suivie d'une pesée ou d'un titrage par une solution étalon de permanganate de potassium.

On peut utiliser toutes ces méthodes pour doser le calcium d'un sel simple, comme le carbonate. Toutefois, il est rare qu'un chimiste s'intéresse à la teneur en calcium du carbonate de calcium. Il est plus courant de rechercher le pourcentage de cet élément dans un échantillon de sang, de tissu animal, une roche silicatée ou un morceau de verre, ce qui rend l'analyse nettement plus complexe. Aucun de ces matériaux n'est soluble dans l'eau ni dans les réactifs aqueux dilués. C'est pourquoi, avant de pouvoir doser le calcium, il faut décomposer l'échantillon par un traitement à haute température avec des réactifs concentrés. À moins d'y prendre garde, cette étape peut entraîner des pertes de calcium ou, ce qui n'est pas mieux, l'introduction de cet élément en tant que contaminant provenant des quantités de réactif relativement importantes usuellement nécessaires pour décomposer l'échantillon.

Même après la décomposition de l'échantillon et l'obtention d'une solution d'ions calcium, les procédures exposées dans les deux paragraphes précédents sont rarement utilisables telles quelles pour parachever l'analyse, car les réactions ou les propriétés utilisées ne sont pas spécifiques au calcium. Ainsi, un échantillon de tissu animal, de roche silicatée ou de verre contient presque certainement un ou plusieurs autres constituants qui réagissent également avec l'EDTA, se comportent comme interférents chimiques dans une mesure d'absorption de flamme, ou forment un précipité avec l'ion oxalate. De plus, la force ionique élevée résultant des réactifs utilisés pour décomposer l'échantillon complique la mesure potentiométrique directe. Par conséquent, il faut plusieurs opérations supplémentaires afin d'éliminer les interférences avant la mesure finale.

On a choisi l'expression **échantillons réels** pour décrire des matériaux tels que ceux de l'exemple précédent. Dans ce contexte, la plupart des échantillons rencontrés dans un laboratoire d'enseignement d'analyse quantitative élémentaire ne sont pas réels, mais plutôt homogènes, stables, solubles et simples du point de vue chimique. En outre, on dispose pour leur analyse de méthodes éprouvées et rigoureusement testées. Lors de l'initiation aux techniques analytiques, il est très intéressant d'utiliser ces substances car elles permettent de se concentrer sur les aspects pratiques des analyses. Même des analystes expérimentés utilisent ces échantillons pour apprendre une nouvelle technique, étalonner un appareil ou étalonner une solution.

Les **échantillons réels** sont beaucoup plus complexes que ceux que l'on manipule au laboratoire d'enseignement.

Déterminer la composition d'échantillons réels requiert souvent des qualités intellectuelles et d'intuition chimique en plus d'une aptitude mécanique. Il faut souvent trouver un compromis acceptable entre le temps disponible et l'exactitude requise. On se contente souvent d'une exactitude de 1 ou 2% plutôt que 1 ou 2‰, sachant que cette dernière exigence pourrait nécessiter des heures, voire des jours de travail supplémentaire. En fait, pour des matériaux complexes, même une exactitude de quelques % peut être irréaliste.

Les difficultés rencontrées dans l'analyse des échantillons réels sont liées à leur complexité. En fait, la littérature peut ne pas contenir de méthode analytique bien testée

pour le type d'échantillon rencontré. Dans ce cas, il faut modifier l'une des procédures existantes pour tenir compte des différences de composition entre l'échantillon dont on dispose et ceux de la publication originale. On peut aussi mettre au point une toute nouvelle méthode analytique. Dans les deux cas, le nombre de paramètres dont il faut tenir compte croît usuellement de manière exponentielle avec le nombre d'espèces contenues dans l'échantillon.

Par exemple, on compare les problèmes associés à l'analyse par émission atomique à plasma à couplage inductif de carbonate de calcium et d'un échantillon **réel** contenant du calcium. Dans le cas du carbonate de calcium, le nombre de constituants est réduit et peu de paramètres peuvent affecter les résultats. Ce sont principalement les pertes physiques d'analyte dues au dégagement de dioxyde de carbone lors de la dissolution de l'échantillon dans l'acide, l'effet de l'anion de l'acide et de la source de radiofréquence sur l'intensité de la raie d'émission du calcium, la position du plasma par rapport à la fente d'entrée du spectromètre et la qualité des solutions connues de calcium utilisées pour l'étalonnage.

Le dosage du calcium est beaucoup plus complexe dans un échantillon réel tel qu'un os ou une roche silicatée, puisque l'échantillon est insoluble dans les solvants habituels et contient au moins une douzaine de constituants. Ainsi, l'échantillon de roche silicatée ne peut être dissous que par fusion à haute température avec un grand excès d'un réactif tel que le carbonate de sodium. Au cours de ce traitement, il peut y avoir des pertes physiques d'analyte à moins de prendre des précautions adéquates. De plus, il faut se préoccuper de l'adjonction de calcium provenant de l'excès de carbonate de sodium ou du récipient de fusion. Après la fusion, l'échantillon et le réactif sont dissous dans l'acide. Dans cette étape interviennent tous les paramètres qui affectent l'échantillon de carbonate de calcium, mais en outre, beaucoup de nouveaux facteurs liés aux nombreux constituants présents dans la matrice. Il faut donc prendre des mesures pour minimiser les interférences instrumentales et chimiques provenant de la présence des divers anions et cations dans la solution que l'on introduit dans le plasma. Dès lors, l'analyse d'une substance réelle est souvent un défi et la mise au point d'une procédure pour ces matériaux est une tâche exigeante.

35B CHOIX D'UNE MÉTHODE ANALYTIQUE

Le choix d'une méthode pour l'analyse d'une substance complexe nécessite un bon jugement basé sur une connaissance approfondie des avantages et des limites des outils analytiques disponibles. En outre, il est essentiel de bien connaître la littérature de chimie analytique. On ne peut pas être très explicite sur la manière de choisir une méthode analytique parce qu'aucune recette ne s'applique à toutes les situations. Cependant, on peut suggérer une approche systématique du problème et présenter quelques principes généraux qui peuvent contribuer à prendre de bonnes décisions.

35B-1 Définition du problème

Les objectifs d'une analyse doivent être clairement définis avant de commencer le travail.

La première étape, qui doit précéder le choix de la méthode, est la définition claire du problème analytique. La méthode qui sera choisie dépend largement des réponses aux questions suivantes :

- Quel est le domaine de concentration de l'espèce à doser ?
- Quel niveau d'exactitude est désiré ?
- Quels sont les autres constituants présents dans l'échantillon ?
- Quelles sont les propriétés physiques et chimiques de l'échantillon dont on dispose ?
- Combien d'échantillons faut-il analyser ?

Le domaine de concentration en analyte peut limiter le nombre de méthodes utilisables. Par exemple, si l'on veut doser un élément présent au niveau du ppm ou du ppb, on peut éliminer la gravimétrie et la volumétrie, et choisir la spectrométrie, la potentiométrie et d'autres méthodes plus sensibles. Pour des concentrations de l'ordre du ppm et du ppb, il faut se préoccuper des pertes même minimes résultant de la coprécipitation ou de la volatilité, et de la contamination par les réactifs et l'appareillage. Par contre, si l'analyte est un constituant majeur de l'échantillon, ces considérations sont secondaires et une méthode analytique classique peut être préférable.

L'exactitude requise est d'une importance capitale pour le choix de la méthode et la manière de l'appliquer, car le temps nécessaire pour effectuer une analyse augmente considérablement avec la recherche d'une plus grande exactitude. Ainsi, améliorer la fiabilité de résultats analytiques de 2% à 0,2% peut revenir à multiplier la durée de l'analyse par plus de 100. Par conséquent, il faut toujours réfléchir soigneusement au degré d'exactitude vraiment requis **avant** d'entreprendre une analyse.

Le temps nécessaire pour effectuer une analyse augmente, souvent exponentiellement, avec le niveau d'exactitude désiré.

L'exactitude exigée dicte souvent le choix de la procédure d'analyse. Par exemple, si l'erreur acceptable dans le dosage de l'aluminium n'est que de quelques ‰, il faut probablement utiliser une méthode gravimétrique. Par contre, si l'on peut tolérer une erreur de 50‰, une méthode spectroscopique ou électroanalytique peut être préférable.

La manière d'effectuer une analyse dépend également de l'exactitude requise. Si l'on choisit la précipitation par l'ammoniaque pour analyser un échantillon qui contient 20% d'aluminium, la présence de 0,2% de fer pose un sérieux problème si l'exactitude requise est de l'ordre du ‰, et une séparation préalable des deux éléments s'impose. Toutefois, si une erreur de 50‰ est admissible, la séparation du fer n'est pas nécessaire. La marge de tolérance détermine d'autres aspects de la méthode. Ainsi, des échantillons de 1 g peuvent être pesés à 10 mg près, mais sûrement pas à mieux qu'à 1 mg. En outre, on peut prendre moins de précautions pour transférer et laver le précipité, ainsi que pour les autres opérations fastidieuses de la méthode gravimétrique. L'utilisation intelligente de raccourcis n'est pas un signe de désinvolture, mais une prise de conscience des réalités en matière de temps et d'effort. Le niveau d'exactitude doit donc être clairement établi avant d'entreprendre une analyse.

On peut souvent gagner un temps considérable en se ménageant intelligemment des raccourcis lors des procédures analytiques.

Pour choisir une méthode de dosage d'une ou de plusieurs espèces dans un échantillon, on doit souvent savoir quels autres éléments et/ou composés y sont présents. En l'absence de cette information, il faut effectuer une analyse qualitative pour identifier les constituants qui pourraient interférer dans les différentes méthodes considérées. Comme on l'a souvent noté, la plupart des méthodes analytiques sont basées sur des réactions et des propriétés physiques communes à plusieurs éléments ou composés. Dès lors, la mesure de la concentration d'un élément donné par une méthode qui est simple et directe en présence d'un groupe donné d'éléments ou de composés peut nécessiter de longues et difficiles séparations en présence d'autres. Il se peut qu'un solvant valable pour une combinaison de composés ne convienne pas du tout pour une autre. Il est très important de connaître la composition chimique approximative de l'échantillon avant de choisir une méthode de dosage d'un ou de plusieurs de ses constituants.

Il faut souvent identifier les constituants d'un échantillon avant d'entreprendre son analyse quantitative.

Il faut également tenir compte de l'état physique de l'échantillon afin de déterminer s'il doit être homogénéisé, si l'on doit craindre des pertes par volatilisation et si sa composition peut changer dans les conditions du laboratoire par absorption d'eau ou par efflorescence. Il faut également déterminer comment décomposer ou dissoudre l'échantillon sans perte d'analyte. Des essais préliminaires sont souvent nécessaires pour donner ce type d'information.

Enfin, le nombre d'échantillons à analyser est un critère de choix important. S'il y a beaucoup d'échantillons, on peut consacrer un temps important à étalonner des

appareils, préparer des réactifs, installer l'équipement et rechercher des raccourcis, puisque le coût de ces opérations peut être amorti sur un grand nombre d'échantillons. Par contre, s'il y a peu d'échantillons à analyser, une procédure plus longue et plus difficile, comportant moins de ces opérations préparatoires, peut s'avérer un choix plus sage du point de vue économique.

Après avoir répondu aux questions préliminaires, on peut examiner des approches possibles du problème. Parfois, l'expérience indique directement le chemin à suivre. Dans d'autres cas, on doit réfléchir aux problèmes qui risquent de se poser et à la manière de les résoudre, ce qui permet d'écarter certaines méthodes et d'en laisser d'autres en suspens. Toutefois, en général, on se tourne d'abord vers la littérature analytique afin de profiter de l'expérience des autres.

Un peu de temps passé à la bibliothèque permet d'économiser beaucoup de temps et d'efforts au laboratoire.

35B-2 Recherche bibliographique

L'appendice 1 donne une liste d'ouvrages et de revues de référence consacrés à divers aspects de chimie analytique. Cette liste n'est pas exhaustive, mais elle suffit pour la plupart des travaux. Elle est divisée en plusieurs catégories. Dans beaucoup de cas, ce classement est arbitraire car certains travaux relèvent de plus d'une catégorie.

On commence habituellement une recherche bibliographique en se référant à des traités de chimie analytique ou à ceux qui sont consacrés à l'analyse de types particuliers de matériaux. De plus, il est souvent profitable de consulter un ouvrage de référence général consacré au composé ou à l'élément étudié. Cette lecture permet d'avoir une vue plus large du problème posé comprenant les étapes difficiles, les séparations à effectuer et les pièges à éviter. On trouve parfois toutes les réponses nécessaires ou même une description détaillée de l'analyse. On peut également découvrir des références de revues qui donnent accès à ces informations. Parfois, on ne pourra avoir qu'une idée assez floue de la manière de procéder. Plusieurs méthodes possibles peuvent sembler adéquates ; d'autres peuvent être éliminées. À ce stade, il est souvent utile de consulter des ouvrages de référence relatifs aux substances ou aux techniques spécifiques. Si l'on n'y trouve pas les informations recherchées, on peut consulter les diverses revues analytiques ou encore des monographies sur les méthodes d'analyse avant de choisir entre plusieurs techniques possibles.

La technologie de recherche d'information basée sur ordinateur fournit un moyen efficace de passer en revue la littérature de chimie analytique. Par exemple, *toutes* les revues de l'*American Chemical Society* sont consultables en ligne.

Le problème majeur dans l'utilisation des revues de chimie analytique est la localisation des articles relatifs au problème posé. Les divers ouvrages de référence contiennent de nombreuses références aux revues originales. Cependant, la clef d'une recherche approfondie est le *Chemical Abstracts* qui a été publié en version papier de 1907 à 2009. Depuis l'apparition des ordinateurs personnels, les recherches manuelles ont été remplacées par des recherches en ligne. Deux bases de données électroniques majeures disponibles via *Chemical Abstracts* sont CAplus et CAS REGISTRY. En 2011, la base de données CAplus contenait quelque 34 millions de références à la littérature scientifique et aux brevets. Le CAS REGISTRY est la source qui fait autorité pour la nomenclature et les structures chimiques, et qui identifie exclusivement les substances chimiques par un numéro d'enregistrement CAS. On peut accéder par ordinateur à ces bases de données et à plusieurs autres à l'aide des logiciels SciFinder et STN. Scifinder est un programme web avec interface graphique qui permet aux scientifiques d'effectuer des recherches bibliographiques approfondies sur les structures et les réactions. Le logiciel STN est conçu d'abord pour les professionnels de l'information et présente une interface langage de programmation. Avec ces programmes, les recherches bibliographiques assistées par ordinateur ont spectaculairement réduit le temps requis pour une étude bibliographique approfondie–des mois ou des jours à des heures ou même des minutes.

35B-3 Choix ou mise au point d'une méthode

Après avoir défini le problème et recherché les approches que propose la littérature, il faut décider de la méthode à mettre en œuvre au laboratoire. Si le choix est simple et évident, l'analyse peut être entreprise sans délai. Cependant, il arrive fréquemment que cette décision nécessite beaucoup de discernement et d'ingéniosité. De plus, l'expérience, une bonne compréhension des principes de chimie et peut-être un peu d'intuition ont un rôle à jouer.

Si la substance à analyser est courante, l'étude bibliographique détaille usuellement plusieurs méthodes d'analyse possibles. Des raisons économiques peuvent dicter le choix de celle qui offre la fiabilité souhaitée pour un minimum de temps et d'effort. Comme on l'a indiqué précédemment, le nombre d'échantillons à analyser joue alors un rôle déterminant dans le choix.

Très souvent, l'existence d'un appareillage et de connaissances de méthodes particulières peut jouer un grand rôle dans le choix des méthodes. Il n'y a aucune raison d'envisager une étude par spectrométrie de masse si l'on ne dispose pas d'un spectromètre de masse au laboratoire ou à proximité. De même, il se peut que l'on n'ait pas la compétence appropriée pour un nouvel appareil avant quelques semaines après son installation. C'est pourquoi les choix peuvent être limités à cause de l'environnement du laboratoire.

La recherche bibliographique ne permet pas toujours de trouver une méthode conçue spécifiquement pour le type d'échantillon étudié. Cependant, on trouve fréquemment des procédures valables pour des matériaux qui ont une composition analogue. Il faut alors juger si les différences de composition peuvent avoir une influence sur les résultats. Cette appréciation est souvent difficile et sujette à caution, et la seule manière d'obtenir une réponse univoque peut consister à faire des expériences au laboratoire.

Des essais préliminaires en laboratoire peuvent être nécessaires pour valider toute modification apportée à une méthode déjà bien établie.

Si l'on ne trouve aucune procédure connue qui soit applicable, il faut envisager d'apporter des modifications qui permettent de résoudre les problèmes posés par le changement de composition. À nouveau, étant donné la complexité du système, on ne peut qu'esquisser des tentatives de modifications. Ce n'est qu'au laboratoire qu'on pourra déterminer si ces modifications atteignent le but cherché sans introduire de nouvelles difficultés.

Après avoir étudié les méthodes existantes et leurs modifications, on peut arriver à la conclusion qu'aucune ne répond au problème et qu'il faut développer une méthode totalement nouvelle. À cet effet, toutes les données relatives aux propriétés chimiques et physiques de l'analyte doivent être classées et examinées. En fonction de ces informations, d'autres manières d'effectuer la mesure souhaitée peuvent devenir évidentes. Chaque possibilité doit alors être examinée d'un œil critique, en tenant compte de l'influence des autres constituants de l'échantillon ainsi que des réactifs à utiliser pour la dissolution ou la décomposition. À ce moment, il faut essayer de prévoir les sources d'erreurs et les interférences possibles résultant d'interactions entre les constituants de l'échantillon et les réactifs. Il peut être nécessaire de mettre au point des stratégies pour contourner ces problèmes. Cette revue préliminaire permet généralement de retenir quelques méthodes qui valent la peine d'être testées. Habituellement, la faisabilité de certaines des étapes de la procédure ne peut pas être évaluée sans essais préliminaires en laboratoire. En fait, l'évaluation critique de l'ensemble de la procédure ne peut résulter que d'une étude expérimentale approfondie.

35B-4 Test de la méthode

Lorsqu'on a choisi une procédure d'analyse, il faut décider si on peut l'appliquer directement au problème posé ou si elle doit être testée. La réponse à cette question n'est pas simple et dépend de plusieurs facteurs. Si la méthode choisie fait l'objet de très

peu, voire d'une seule publication, il peut être important d'effectuer son évaluation préliminaire au laboratoire. Le chimiste expérimenté est de plus en plus réticent à croire aux affirmations relatives à l'exactitude et à l'applicabilité d'une nouvelle méthode. Trop souvent, des résultats fournis par la littérature pèchent par excès d'optimisme. Quelques heures passées à tester la procédure au laboratoire peuvent être instructives.

Chaque fois qu'on apporte une modification importante à une méthode classique ou qu'on essaie de l'appliquer à un échantillon d'un type différent de celui pour lequel elle a été conçue, il est conseillé d'effectuer un contrôle préliminaire en laboratoire, car les conséquences de ces modifications ne peuvent pas être prévues avec certitude.

Enfin, une méthode nouvellement conçue doit être testée de manière approfondie avant d'être adoptée pour un usage général. On va voir maintenant comment tester la fiabilité d'une nouvelle méthode ou de la modification d'une méthode existante.

Analyse d'échantillons étalons

La meilleure manière d'évaluer une méthode analytique est d'analyser un ou plusieurs échantillons étalons dont la composition en analyte est connue avec certitude. Cependant, pour que cette technique soit valable, il est essentiel que les étalons soient très semblables aux échantillons à analyser, tant au point de vue de leur concentration en analyte que de leur composition globale.

On peut parfois synthétiser de tels étalons en homogénéisant soigneusement des masses connues de composés purs. Cependant, cette méthode est généralement inapplicable lorsque les échantillons à analyser sont complexes comme des matériaux biologiques, des échantillons de sol et des échantillons de médecine légale.

Le *National Institute of Standards and Technology (NIST)* est une source importante d'étalons de matériaux de référence. Pour la littérature décrivant les étalons de matériaux de référence, voir http://www.nist.gov.

Le paragraphe 8E-3 présente les méthodes générales pour valider des résultats analytiques. Le *National Institute of Standards and Technology (NIST)* offre un choix d'étalons de matériaux de référence qui ont été spécialement préparés dans un but de validation.[1] La plupart des étalons de matériaux de référence sont des substances que l'on rencontre fréquemment dans l'industrie ou dans les études gouvernementales et académiques. Plus de 1200 matériaux de référence sont disponibles, dans des catégories comme l'ingénierie, l'alimentation et l'agriculture, la santé et l'environnement clinique, le haut degré de pureté et les matériaux industriels. Les substances spécifiques comprennent des métaux ferreux et non ferreux ; des minerais, des céramiques et des ciments ; des gaz, des liquides et des solides environnementaux ; des étalons chimiques primaires et secondaires ; des échantillons médicaux, biologiques et botaniques ; des engrais et des verres. La concentration des constituants de ces matériaux est garantie par le NIST, sur base de mesures utilisant (1) une méthode de référence préalablement validée, (2) au moins deux méthodes indépendantes et fiables, ou (3) les résultats d'un réseau de laboratoires techniquement compétents et particulièrement bien informés sur le matériau à tester. Plusieurs entreprises industrielles offrent également diverses espèces de matériaux étalons qui ont été conçus pour la validation de procédures analytiques.

Si l'on ne dispose pas d'étalons de matériaux de référence, le mieux qu'on puisse faire est de préparer une solution de concentration connue dont la composition est proche de celle de l'échantillon après qu'il ait été décomposé et dissous. Un tel étalon ne fournit pas d'information concernant ce qui arrive à la substance à doser pendant les importantes étapes de décomposition et de dissolution.

Comparaison avec d'autres méthodes

Les résultats d'une méthode analytique peuvent parfois être évalués par comparaison avec des données obtenues par une méthode tout à fait différente, surtout si l'on connaît

[1] Voir U.S. Department of Commerce, *NIST Standard Reference Materials Catalog*, éd. 2011, NIST Special Publication 260. Washington, D.C.: U.S. Government Printing Office, 2011. On télécharger le catalogue sur le site web du NIST à http://www.nist.gov.

déjà la fiabilité de la méthode de référence. La seconde méthode doit reposer sur des principes chimiques et instrumentaux qui diffèrent le plus possible de celle que l'on étudie. Puisqu'il est improbable que les mêmes erreurs affectent les deux méthodes, si l'on obtient des résultats comparables à la méthode de référence, on peut en conclure que la nouvelle méthode donne des résultats satisfaisants. Cette conclusion ne s'applique pas aux étapes communes aux deux méthodes.

Addition de solution connue à l'échantillon

Quand on ne dispose pas de matériaux de référence, ni de méthode analytique, on peut utiliser la méthode des additions connues. En plus de servir à doser l'échantillon, la procédure est testée à l'aide de portions d'échantillon auxquelles on a ajouté des quantités connues d'analyte. On peut alors établir l'efficacité de la méthode en évaluant le taux de récupération de la quantité ajoutée. La méthode des additions connues peut révéler des erreurs qui résultent de la manière de traiter l'échantillon ou de la présence des autres éléments et/ou composés dans la matrice.

La **méthode des additions connues** est décrite dans le paragraphe 8D-3. Des applications de la méthode des additions connues sont présentées dans les chapitres 21, 26 et 28.

35C L'EXACTITUDE DANS L'ANALYSE DE MATÉRIAUX COMPLEXES

Pour avoir une bonne idée de l'exactitude que l'on peut espérer lors de l'analyse d'un matériau complexe, on présente dans les **tableaux 35-1** à **35-4** les données du dosage de quatre éléments dans divers matériaux. Ces données sont tirées d'une série beaucoup plus importante de résultats rassemblés par W. F. Hillebrand et G. E. F. Lundell du *National Bureau of Standards* et publiés dans la première édition de leur traité classique d'analyse inorganique.[2]

Les matériaux analysés sont des substances naturelles et des produits commerciaux traités spécialement pour en tirer des échantillons uniformes et homogènes, et qui ont été distribués à des chimistes engagés pour la plupart dans l'analyse de matériaux similaires. Les analystes pouvaient utiliser les méthodes qu'ils estimaient les plus fiables et les mieux adaptées au problème posé. Dans la plupart des cas, ils ont pris des précautions exceptionnelles, et par conséquent, leurs résultats sont meilleurs que ce qu'on peut attendre en moyenne d'analyses de routine.

TABLEAU 35-1

Dosage du fer dans divers matériaux*

Matériaux	Fer/%	Nombre d'analystes	Erreur absolue moyenne	Erreur relative moyenne/%
Verre sodico-calcique	0,064 (Fe_2O_3)	13	0,01	15,6
Bronze fondu	0,12	14	0,02	16,7
Chromel	0,45	6	0,03	6,7
Réfractaire	0,90 (Fe_2O_3)	7	0,07	7,8
Bronze au manganèse	1,13	12	0,02	1,8
Réfractaire	2,38 (Fe_2O_3)	7	0,07	2,9
Bauxite	5,66	5	0,06	1,1
Chromel	22,8	5	0,17	0,75
Minerai de fer	68,57	19	0,05	0,07

*W. F. Hillebrand et G. E. F. Lundell, *Applied Inorganic Analysis*, New York : Wiley, 1929, p. 878. Reproduit avec l'autorisation de Lundell Estate.

[2]W. F. Hillebrand et G. E. F. Lundell, *Applied Inorganic Analysis*, New York : Wiley, 1929, p. 874–887.

TABLEAU 35-2

Dosage du manganèse dans divers matériaux*

Matériaux	Manganèse/%	Nombre d'analystes	Erreur absolue moyenne	Erreur relative moyenne/%
Ferrochrome	0,225	4	0,013	5,8
Fer fondu	0,478	8	0,006	1,3
	0,897	10	0,005	0,56
Bronze au manganèse	1,59	12	0,02	1,3
Ferrovanadium	3,57	12	0,06	1,7
Fonte spéculaire	19,93	11	0,06	0,30
Minerai de manganèse	58,35	3	0,06	0,10
Ferromanganèse	80,67	11	0,11	0,14

*W. F. Hillebrand et G. E. F. Lundell, *Applied Inorganic Analysis*, New York : Wiley, 1929, p. 880. Reproduit avec l'autorisation de Lundell Estate.

TABLEAU 35-3

Dosage du phosphore dans divers matériaux*

Matériaux	Phosphore/%	Nombre d'analystes	Erreur absolue moyenne	Erreur relative moyenne/%
Ferrotungstène	0,015	9	0,003	20
Minerai de fer	0,040	31	0,001	2,5
Réfractaire	0,069 (P_2O_5)	5	0,011	16
Ferrovanadium	0,243	11	0,013	5,4
Réfractaire	0,45	4	0,10	22
Fer fondu	0,88	7	0,01	1,1
Roche phosphatée	43,77 (P_2O_5)	11	0,5	1,1
Mélange synthétique	52,18 (P_2O_5)	11	0,14	0,27
Roche phosphatée	77,56 ($Ca_3(PO_4)_2$)	30	0,85	1,1

*W. F. Hillebrand et G. E. F. Lundell, *Applied Inorganic Analysis*, New York : Wiley, 1929, p. 882. Reproduit avec l'autorisation de Lundell Estate.

TABLEAU 35-4

Dosage du potassium dans divers matériaux*

Matériaux	Oxyde de potassium/%	Nombre d'analystes	Erreur absolue moyenne	Erreur relative moyenne/%
Verre sodico-calcique	0,04	8	0,02	50
Pierre à chaux	1,15	15	0,11	9,6
Réfractaire	1,37	6	0,09	6,6
	2,11	6	0,04	1,9
	2,83	6	0,10	3,5
Verre de plomb-baryum	8,38	6	0,16	1,9

*W. F. Hillebrand et G. E. F. Lundell, *Applied Inorganic Analysis*, New York : Wiley, 1929, p. 883. Reproduit avec l'autorisation de Lundell Estate.

Les valeurs de la deuxième colonne des tableaux 35-1 à 35-4 sont les meilleures valeurs, obtenues par les analyses les plus soignées. Chacune est considérée comme la valeur réelle pour le calcul des erreurs absolues et relatives données dans les colonnes quatre et cinq. La quatrième colonne a été obtenue en rejetant les résultats extrêmement divergents, en calculant l'écart des résultats restants à la meilleure valeur (deuxième colonne) et en effectuant la moyenne de ces écarts. La cinquième colonne a été obtenue

en divisant les données de la quatrième colonne par les meilleures valeurs (deuxième colonne) et en multipliant par 100%.

Ces résultats sont représentatifs des données relatives à 26 éléments qui sont présentées dans la publication originale. Il en ressort que des analyses fiables à quelques dixièmes de pour-cent sont plutôt exceptionnelles si on analyse des mélanges complexes par des méthodes usuelles et que, à moins de vouloir consacrer énormément de temps à l'analyse, il faut accepter des erreurs de l'ordre de 1 à 2%. Si l'échantillon contient moins de 1% de l'analyte, on doit même s'attendre à de plus grandes erreurs relatives.

Ces données montrent que l'exactitude obtenue dans le dosage d'un élément dépend extrêmement de la nature et de la complexité du substrat. Ainsi, l'erreur relative sur le dosage du phosphore dans deux roches phosphatées est de 1,1%. Dans un mélange synthétique, elle n'est que de 0,27%. L'erreur relative sur le dosage du fer dans un réfractaire est de 7,8%. Dans un bronze au manganèse dont la teneur en fer est proche, elle n'est que de 1,8%. Dans ce cas, le facteur qui limite l'exactitude n'est pas dans l'étape finale, mais dans la dissolution des échantillons et l'élimination des interférences.

Les données de ces 4 tableaux datent de plus de 80 ans, et il est tentant de penser que des analyses effectuées avec des outils plus modernes et plus d'expérience devraient avoir une exactitude et une précision nettement meilleures. Toutefois, une étude réalisée par S. Abbey suggère que ceci n'est pas le cas.[3] Ainsi, les données qui sont reprises de son article ne montrent aucune amélioration significative des dosages de silicate dans des échantillons étalons de verre et de roche de référence pendant les 43 années comprises entre 1931 et 1974. En fait, l'écart-type relatif aux laboratoires qui ont participé à l'analyse paraît même plus élevé dans les dernières années.

Les données des tableaux 35-1 à 35-5 montrent qu'il est sage d'adopter une attitude critique concernant l'exactitude d'une analyse sur des échantillons réels, même si on l'a effectuée soi-même.

Les causes fondamentales d'erreurs systématiques et aléatoires qui existaient il y a 80 ans subsistent encore de nos jours.

TABLEAU 35-5

Écart-type de résultats pour la silice*

Année du rapport	Type d'échantillon	Nombre de résultats	Écart-type (absolu/%)
1931	verre	5	0,28†
1951	granite	35	0,37
1963	tonalite	14	0,26
1970	feldspath	9	0,10
1972	granite	30	0,18
1972	syénite	36	1,06
1974	granodiorite	35	0,46

* Reproduit (adapté) avec l'autorisation de S. Abbey, *Anal. Chem.*, **1981**, *53*, 529A. Copyright 1981 American Chemical Society.

† 0,09 après élimination d'un résultat.

[3] S. Abbey, *Anal. Chem.*, **1981**, *53*, 529A, **DOI** : 10.1021/ac00227a718.

CHAPITRE 36

Préparation des échantillons pour l'analyse

Carl Iwasaki/Time Life Pictures/Getty Images

Avant l'analyse, on réduit souvent les dimensions particulaires des échantillons de laboratoire en les broyant et en les pilant. Les techniques utilisées au laboratoire sont semblables à celles qu'on utilise à grande échelle, comme le mélangeur/écraseur en V employé dans une usine d'uranium montré sur la photo. Dans le paragraphe 36A, on décrit un mélangeur en V pour laboratoire. De plus, ce chapitre considère plusieurs autres méthodes de préparation d'échantillons à des fins d'analyse, incluant diverses méthodes de pulvérisation et de mélange. Ce chapitre considère aussi les formes que prend l'humidité dans les échantillons solides et les méthodes de séchage de ces échantillons.

Dans le paragraphe 8B, on a vu les statistiques liées à l'échantillonnage et à la manipulation d'échantillons. Dans ce chapitre, on considère quelques détails de préparation d'échantillons de laboratoire. De plus, on étudie l'influence de l'humidité sur les échantillons et le dosage de l'eau dans les échantillons.

36A PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS DE LABORATOIRE

Dans le paragraphe 8B-4, on a présenté les considérations statistiques pour réduire les dimensions particulaires de l'échantillon brut de manière à obtenir un échantillon de laboratoire. Dans le paragraphe suivant, on décrit quelques techniques spécifiques utilisées.

36A-1 Comment broyer et piler des échantillons

Broyer et piler l'échantillon modifie parfois sa composition.

Pour réduire la taille des particules d'échantillons solides, il faut généralement les broyer et les piler plusieurs fois. Comme ces opérations ont tendance à modifier la composition de l'échantillon, il ne faut pas réduire la taille des particules plus qu'il n'est nécessaire pour l'homogénéité (voir paragraphe 8B-4) et la facilité d'attaque par les réactifs.

Plusieurs facteurs peuvent entraîner des modifications notables de la composition de l'échantillon au cours du broyage. La chaleur qu'on ne peut éviter de libérer peut entraîner des pertes de constituants volatils. En outre, le broyage augmente la surface spécifique du solide et accroît donc sa tendance à réagir avec l'atmosphère. Ainsi, on a observé que la teneur en fer(II) d'une roche peut être réduite jusqu'à 40% pendant le broyage, apparemment par suite de son oxydation en fer(III).

Souvent, la teneur en eau d'un échantillon se modifie de manière appréciable au cours du broyage. Les augmentations observées résultent de l'augmentation de la surface spécifique liée à la diminution de la taille particulaire (p. 287), ce qui entraîne une augmentation de la quantité d'eau adsorbée. Ainsi, la teneur en eau d'un morceau de porcelaine peut passer de 0 à 0,6% lorsqu'on l'a réduit en fine poudre.

Par contre, la teneur en eau des hydrates diminue souvent au cours du broyage, en raison de l'échauffement local dû aux frottements. Ainsi, la teneur en eau d'un

échantillon de gypse ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) est passée d'environ 21 à 5% lorsque le composé a été réduit en fine poudre.

Des différences de dureté des constituants peuvent également introduire des erreurs lorsqu'ils sont broyés et pilés. Les matériaux plus tendres sont réduits en fines particules plus rapidement que les plus durs et peuvent être perdus sous forme de poussière au cours du broyage. En outre, les fragments volants ont tendance à contenir une fraction plus importante des constituants les plus durs.

Un tamisage intermittent améliore souvent l'efficacité du broyage. On secoue l'échantillon broyé sur un tamis en métal ou en tissu qui laisse passer les particules de la taille souhaitée. Les particules arrêtées sont reprises pour un broyage supplémentaire ; cette opération est répétée jusqu'à ce que la totalité de l'échantillon soit passée à travers le tamis. Les matériaux les plus durs, dont la composition diffère souvent de la composition moyenne de l'échantillon, sont les derniers qui sont réduits à la taille particulaire et donc les derniers à traverser le tamis. Par conséquent, le broyage doit être poursuivi jusqu'à ce que chaque particule soit passée, pour que l'échantillon tamisé ait la même composition qu'avant le broyage et le tamisage.

Il faut continuer à broyer et piler l'échantillon jusqu'à ce qu'il passe dans sa totalité à travers un tamis de la granulométrie désirée.

Lorsqu'on pile et qu'on broie un échantillon, une importante erreur de contamination peut résulter de l'usure mécanique et de l'abrasion des surfaces de broyage. Même lorsque ces surfaces sont en acier trempé, en agate ou en carbure de bore, l'échantillon peut parfois être contaminé. Ce problème est particulièrement grave dans les analyses de constituants minoritaires.

L'abrasion mécanique des surfaces du broyeur peut contaminer l'échantillon.

Outils pour réduire les dimensions particulaires

Pour réduire les dimensions particulaires des solides, on utilise divers outils tels que des broyeurs à mâchoires et des pulvérisateurs à disque pour les échantillons volumineux contenant de gros blocs, des moulins à boulets pour les échantillons et les particules de taille moyenne, et divers types de mortiers pour les petites quantités de matière.

Le **moulin à boulets** s'utilise pour broyer des solides qui ne sont pas trop durs. Il est constitué d'un pot en porcelaine d'environ deux litres de capacité, qu'on peut fermer et faire tourner mécaniquement. Le récipient est chargé de volumes à peu près égaux de l'échantillon et de boulets en silex ou en porcelaine de diamètre compris entre 20 et 50 mm. L'échantillon est pilé et broyé par la chute répétée des boulets lors de la rotation du récipient. De cette manière, on peut obtenir une poudre fine et bien mélangée.

La **figure 36-1** montre un **moulin/mélangeur** commercial de laboratoire avec plusieurs récipients de mélange. Cet appareil a un mouvement dans les trois directions pour broyer énergiquement les échantillons. Il peut traiter simultanément deux ou trois récipients. Le **mortier à diamant Plattner**, représenté sur la **figure 36-2**, s'utilise pour broyer des matériaux durs et cassants. Il est en acier trempé et consiste en un socle, un collier amovible et un pilon. L'échantillon est placé sur le socle à l'intérieur du collier. Le pilon est mis en place et frappé plusieurs fois avec un marteau, ce qui réduit le solide en une fine poudre qui est recueillie sur papier glacé après le démontage de l'appareil.

Courtesy of SPEX SamplePrep, Inc.

Figure 36-1 Moulin/mélangeur commercial pour pulvériser et mélanger des échantillons. L'unité à l'arrière peut contenir deux récipients de 0,75″ (1,9 cm) ou trois de 0,5″(1,3 cm). On peut utiliser des récipients et des billes de mélange en plastique ou en acier inoxydable.

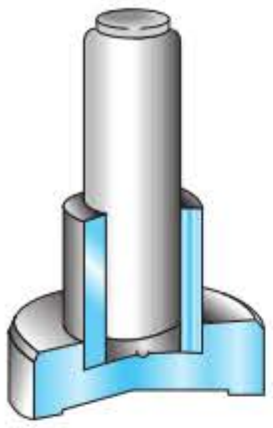


Figure 36-2 Un mortier à diamant Plattner.

36A-2 Mélange d'échantillons solides

Il est essentiel que les matériaux solides soient minutieusement mélangés afin d'assurer une distribution aléatoire des constituants dans les échantillons analytiques. Une méthode courante pour mélanger des poudres consiste à faire rouler l'échantillon sur une feuille de papier glacé. On place un tas de substance au centre et on le mélange en soulevant un coin du papier de manière à faire rouler les particules de l'échantillon jusqu'au coin opposé. Cette opération est répétée de nombreuses fois en soulevant alternativement les quatre coins.

On obtient aussi un mélange efficace de solides en faisant tourner quelque temps l'échantillon dans un moulin à boulets ou dans un mélangeur à double corps en V constitué de deux cylindres connectés pour former un récipient en V pour l'échantillon. Lorsqu'on fait tourner le mélangeur, l'échantillon est divisé puis recombiné à chaque tour, ce qui permet un mélange extrêmement efficace.

Des matériaux finement broyés peuvent subir une ségrégation après un stockage prolongé.

Notez que, lors d'un stockage prolongé, des matériaux homogènes finement divisés peuvent se séparer selon la taille des particules et leur masse volumique. Ainsi, lors d'analyses des couches d'une série d'échantillons inconnus pour étudiants qui n'avaient pas été utilisés depuis plusieurs années, on a constaté une variation verticale régulière de la concentration en analyte. Cette ségrégation résulte apparemment de vibrations et de différences de masse volumique des constituants de l'échantillon.

36B L'HUMIDITÉ DANS LES ÉCHANTILLONS

Les échantillons de laboratoire solides contiennent souvent de l'eau qui est en équilibre avec l'atmosphère. Par conséquent, à moins de prendre des précautions particulières, la composition de l'échantillon dépend de l'humidité relative et de la température ambiante au moment de l'analyse. Pour remédier à cette variabilité de composition, il est courant d'éliminer cette humidité avant la pesée ou, si ce n'est pas possible, d'amener la teneur en eau à un niveau constant et reproductible si nécessaire. Traditionnellement, le séchage s'effectuait en plaçant l'échantillon dans une étuve classique ou dans une étuve sous vide, ou en le conservant dans un dessiccateur à humidité donnée, jusqu'à poids constant du matériau. Ces traitements duraient souvent plusieurs heures, voire plusieurs jours. Pour accélérer le séchage de l'échantillon, on utilise actuellement des fours à micro-onde ou des lampes à infrarouge.[1] Plusieurs firmes offrent actuellement un appareillage pour ce type de traitement des échantillons (voir paragraphe 37C).

Au lieu de sécher les échantillons avant de commencer l'analyse, on peut déterminer la teneur en eau au moment de la pesée pour l'analyse afin que les résultats puissent être exprimés par rapport à l'échantillon sec. En général, beaucoup d'analyses sont précédées d'un traitement préliminaire conçu pour tenir compte de la présence d'eau.

36B-1 Les formes d'eau dans les solides

Dans les solides, l'eau peut être essentielle ou non essentielle.

L'eau essentielle

L'**eau essentielle** fait partie intégrante d'un composé chimique solide. Elle est présente en quantité stœchiométrique dans un hydrate solide stable tel que $BaCl_2 \cdot 2H_2O$.

L'**eau essentielle** constitue une partie intégrante de la structure moléculaire ou cristalline d'un composé à l'état solide. Ainsi, l'**eau de cristallisation** d'un hydrate solide stable (par exemple $CaC_2O_4 \cdot 2H_2O$ ou $BaCl_2 \cdot 2H_2O$) est un type d'eau essentielle. L'**eau de constitution** est un deuxième type d'eau essentielle et se trouve dans des

[1] Pour une comparaison de la reproductibilité de ces diverses méthodes de séchage, voir E. S. Berry, *Anal. Chem.*, **1988**, *60*, 742, **DOI** : 10.1021/ac00159a003.

composés qui libèrent des quantités stœchiométriques d'eau lorsqu'ils sont chauffés ou décomposés. On trouve des exemples de ce type d'eau dans l'hydrogénosulfate de potassium et l'hydroxyde de calcium qui, lorsqu'on les chauffe, se mettent en équilibre avec l'humidité atmosphérique, comme le montrent les réactions.

L'**eau de constitution** est l'eau qui se forme lorsqu'on décompose un solide pur par chauffage ou par un autre traitement chimique.

$$2\,KHSO_4(s) \rightleftharpoons K_2S_2O_7(s) + H_2O(g)$$

$$Ca(OH)_2(s) \rightleftharpoons CaO(s) + H_2O(g)$$

L'eau non essentielle

L'**eau non essentielle** est retenue dans le solide par des forces physiques. Elle n'est pas nécessaire à la caractérisation de la composition chimique de l'échantillon et n'intervient donc dans aucun rapport stœchiométrique.

L'**eau non essentielle** est l'eau qui est retenue physiquement par un solide.

L'**eau adsorbée** est un type d'eau non essentielle qui est retenue à la surface des solides. La quantité adsorbée dépend de l'humidité, de la température et de la surface spécifique du solide. L'adsorption d'eau se produit à des degrés divers sur tous les solides.

L'**eau adsorbée** réside à la surface des particules d'un matériau.

Un deuxième type d'eau non essentielle est appelé **eau sorbée** et se rencontre dans de nombreuses substances colloïdales telles que l'amidon, les protéines, le charbon, les zéolites minérales et le gel de silice. Contrairement à l'eau adsorbée, la quantité d'eau sorbée est souvent importante, se montant jusqu'à plus de 20% de la masse totale du solide. Des solides contenant une telle quantité d'eau peuvent *se présenter* comme des poudres parfaitement sèches. L'eau sorbée est retenue sous forme d'une phase condensée dans les interstices ou les capillaires du solide colloïdal. La quantité contenue dans le solide dépend énormément de la température et de l'humidité.

L'**eau sorbée** est contenue dans les interstices de la structure moléculaire d'un composé colloïdal.

Un troisième type d'humidité non essentielle est l'**eau occluse**, de l'eau liquide piégée dans des poches microscopiques distribuées irrégulièrement dans des cristaux solides. Ces cavités se rencontrent dans les minéraux et les roches (et dans les précipités gravimétriques).

L'**eau occluse** est piégée dans des cavités microscopiques distribuées aléatoirement dans des solides, surtout dans des minéraux et des roches.

36B-2 Effet de la température et de l'humidité sur la teneur en eau des solides

En général, la concentration de l'eau dans un solide décroît avec l'augmentation de la température et la diminution de l'humidité. L'importance de ces effets et la vitesse à laquelle ils se manifestent diffèrent considérablement selon le mécanisme de rétention de l'eau.

L'**humidité relative** est le rapport de la pression de la vapeur d'eau dans l'atmosphère à sa pression de vapeur à saturation. À 25 °C, la pression partielle de l'eau dans l'air saturé vaut 23,76 torr. Dès lors, si de l'air à cette température contient de l'eau à une pression partielle de 6 torr, son humidité relative vaut

$$\frac{6{,}00}{23{,}76} = 0{,}253 \text{ (ou } 25{,}3\%)$$

Composés contenant de l'eau essentielle

La composition chimique d'un composé contenant de l'eau essentielle dépend de la température et de l'humidité relative. Ainsi, le chlorure de baryum anhydre a tendance à absorber l'humidité atmosphérique pour former un des deux hydrates stables, selon la température et l'humidité relative. Les équilibres impliqués sont

$$BaCl_2(s) + H_2O(g) \rightleftharpoons BaCl_2 \cdot H_2O(s)$$

$$BaCl_2 \cdot H_2O(s) + H_2O(g) \rightleftharpoons BaCl_2 \cdot 2H_2O(s)$$

À la température ambiante et pour une humidité relative comprise entre 25 et 90%, l'espèce stable est $BaCl_2 \cdot 2H_2O$. Puisque l'humidité relative dans la plupart des laboratoires est comprise entre ces limites, la teneur en eau essentielle du dihydrate est habituellement indépendante des conditions atmosphériques. L'exposition de $BaCl_2$ ou de $BaCl_2 \cdot H_2O$ à ces conditions entraîne des modifications de composition qui conduisent finalement au dihydrate. Cependant, par un jour d'hiver très sec (humidité relative < 25%), la situation change ; le dihydrate devient instable par rapport à l'atmosphère et perd une molécule d'eau pour former la nouvelle espèce stable $BaCl_2 \cdot H_2O$. Pour des humidités relatives inférieures à environ 8%, les deux hydrates perdent de l'eau et l'espèce stable est le

La teneur en eau essentielle d'un composé dépend de la température et de l'humidité relative de son environnement.

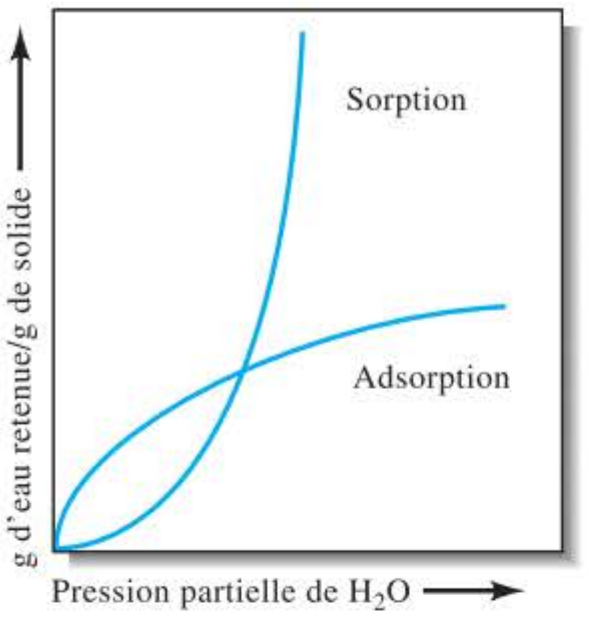


Figure 36-3 Exemples d'isothermes d'adsorption et de sorption.

composé anhydre. Cet exemple démontre combien la composition d'un échantillon contenant de l'eau essentielle peut dépendre de l'humidité relative de son environnement.

De nombreux composés hydratés peuvent être amenés à l'état anhydre par un séchage à l'étuve vers 100 à 120°C pendant quelques heures. Ce traitement précède souvent l'analyse d'échantillons contenant des composés hydratés.

Composés contenant de l'eau adsorbée

La **figure 36-3** montre une **isotherme d'adsorption** où la masse d'eau adsorbée sur un solide est portée en fonction de la pression partielle de l'eau dans l'atmosphère environnante. Ce diagramme montre que la quantité d'eau adsorbée est particulièrement sensible aux variations de pression de vapeur de l'eau aux faibles pressions partielles.

La quantité d'eau adsorbée sur un solide diminue lorsque la température du solide augmente et tend généralement vers zéro lorsque le solide est chauffé au-dessus de 100°C. Habituellement, l'adsorption ou la désorption d'eau se produit rapidement, l'équilibre étant souvent atteint après 5 à 10 minutes. La vitesse du processus se manifeste souvent pendant la pesée de solides anhydres finement divisés, où une augmentation continue de la masse s'observe, sauf si le solide est contenu dans un récipient soigneusement fermé.

Composés contenant de l'eau sorbée

La quantité d'humidité sorbée par un solide colloïdal varie considérablement avec les conditions atmosphériques, comme le montre la **figure 36-4**. Cependant, contrairement à l'adsorption, le processus de sorption peut prendre des jours, voire des semaines avant atteindre l'équilibre, surtout à la température ambiante. De plus, les quantités d'eau retenues par les deux processus sont souvent très différentes les unes des autres. L'humidité adsorbée ne représente généralement que quelques dixièmes de % de la masse du solide, alors que l'eau sorbée peut atteindre 10 à 20%.

La quantité d'eau sorbée dans un solide diminue également lorsqu'il est chauffé. Toutefois, l'élimination complète de ce type d'humidité à 100°C est loin d'être assurée, comme le montrent les courbes de séchage d'un composé organique représentées sur la figure 36-4. Après que ce matériau a été séché pendant 70 min à 105°C, sa masse semble devenue constante. Cependant, notez qu'on peut encore éliminer de l'humidité en élevant la température. Même à 230°C, la déshydratation n'est probablement pas encore complète.

Composés contenant de l'eau occluse

L'**eau occluse** n'est pas en équilibre avec l'atmosphère et est donc insensible aux variations d'humidité. Le chauffage d'un solide contenant de l'eau occluse peut entraîner une diffusion graduelle de l'humidité vers la surface où elle s'évapore. Le chauffage s'accompagne souvent d'une **crépitation** où les cristaux du solide volent brusquement en

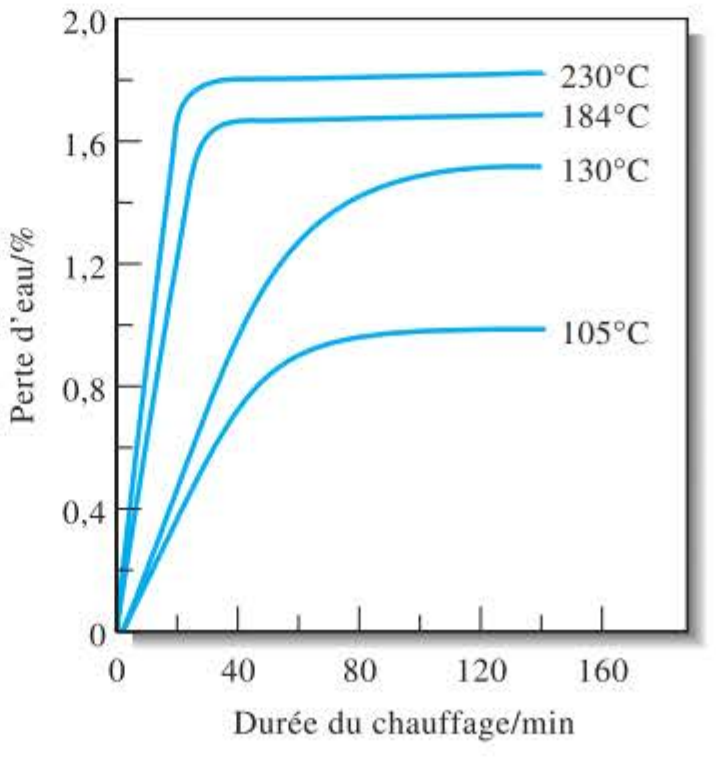


Figure 36-4 Élimination de l'eau sorbée d'un composé organique à différentes températures. (Avec l'autorisation de C. O. Willits, *Anal. Chem.*, **1951**, *23*, 1058, **DOI** : 10.1021/ac60056a003. Copyright 1951 American Chemical Society.)

éclats sous l'action de la pression de la vapeur créée par l'humidité contenue dans les cavités internes.

La **crépitation** est le processus au cours duquel un matériau cristallin contenant de l'eau occluse explose soudain en cours de chauffage suite à l'augmentation de la pression interne résultant de la formation de vapeur.

36B-3 Séchage de l'échantillon analytique

Le traitement de l'humidité dans les échantillons solides dépend de l'information recherchée. Si l'on a besoin de la composition du matériau tel qu'on l'a reçu, on essaie surtout d'éviter que sa teneur en eau soit modifiée suite au broyage ou à un autre traitement préliminaire et au stockage. Lorsque de telles modifications sont inévitables ou probables, il conseillé de déterminer la perte de masse par séchage en utilisant une procédure reproductible (par exemple, chauffage à poids constant à 105°C) dès la réception de l'échantillon. Ainsi, au moment d'effectuer l'analyse, l'échantillon est de nouveau séché à cette température pour que les données puissent être corrigées par rapport à l'échantillon de départ.

On a déjà noté que la teneur en eau de certaines substances change fortement avec les variations d'humidité et de température. Les matériaux colloïdaux qui contiennent de grandes quantités d'eau sorbée sont particulièrement sensibles aux effets de ces paramètres. Ainsi, on a trouvé que la teneur en eau d'un amidon de pomme de terre est passée de 10 à 21% lorsque l'humidité relative a augmenté de 20 à 70%. Pour ces sortes de substances, on ne peut obtenir des données analytiques comparables provenant de deux laboratoires, ou éventuellement du même laboratoire, qu'en détaillant soigneusement la procédure utilisée pour tenir compte de la teneur en eau. Ainsi, les échantillons sont souvent séchés jusqu'à poids constant à 105°C ou à une autre température qui est spécifiée. Les analyses sont ensuite effectuées et les résultats sont présentés sur la base de l'échantillon sec. Bien que cette manière de procéder puisse ne pas déshydrater complètement le solide, elle abaisse usuellement la teneur en eau à un niveau reproductible.

36C DOSAGE DE L'EAU DANS LES ÉCHANTILLONS

Souvent, la seule manière sûre d'obtenir un résultat sur base d'un échantillon sec consiste à déterminer l'humidité d'une série d'échantillons prélevés en même temps que les échantillons à analyser. Il y a plusieurs méthodes pour déterminer la teneur en eau dans des échantillons solides. La plus simple consiste à mesurer la perte de masse après que l'échantillon a été chauffé entre 100 et 110°C (ou à une autre température spécifiée) jusqu'à ce que la masse de l'échantillon séché devienne constante. Toutefois, cette méthode simple n'est pas du tout spécifique de l'eau, et de grandes erreurs systématiques par excès peuvent survenir dans des échantillons qui libèrent des produits de décomposition volatils (autres que l'eau) lorsqu'ils sont chauffés. Cette méthode peut également conduire à des erreurs par défaut lorsqu'elle est appliquée à des échantillons contenant de l'eau sorbée (par exemple, voir la figure 36-4). Les méthodes d'analyse thermiques modernes, comme l'analyse thermogravimétrique, l'analyse thermique différentielle et la calorimétrie différentielle à balayage, s'utilisent aussi largement dans l'étude de la perte d'eau et des diverses réactions de décomposition dans les solides.[2]

On a développé plusieurs méthodes extrêmement sélectives pour déterminer la teneur en eau d'échantillons solides et liquides. L'une d'elles, la méthode de Karl Fischer, est décrite dans le paragraphe 20C-5. Plusieurs autres sont décrites dans des monographies consacrées au dosage de l'eau.[3].

---

[2] Voir D. A. Skoog, F. J. Holler et S. R. Crouch, *Principles of Instrumental Analysis*, 6e éd., ch. 31, Belmont, CA : Brooks/Cole, 2007.

[3] J. J. Mitchell Jr et D. M. Smith, *Aquametry*, 2e éd., vol. 1–3. New York : Wiley, 1977–1980. E. Schulz, *Karl Fischer Titration : Determination of Water*, Berlin : Springer, 1984.

CHAPITRE 37

Décomposition et dissolution des échantillons

Courtesy of Aurora Biomed Inc., Vancouver, B.C.

Les systèmes de digestion par micro-ondes sont devenus très populaires pour décomposer les échantillons. La photo montre un réacteur fermé permettant la digestion par micro-ondes sous haute pression. Cet appareil permet de traiter jusqu'à 10 récipients fermés sous haute pression, ce qui fournit une méthode automatique rapide de digestion des échantillons. L'opération se déroule en une étape sous contrôle complet par ordinateur de la température, de la pression et de la puissance. Les récipients en téflon peuvent supporter des températures allant jusqu'à 250°C et des pressions jusqu'à 800 psi. Ce chapitre étudie les méthodes de décomposition et de dissolution des échantillons réels comme la décomposition par les acides et par les micro-ondes, la combustion et la fusion.

La plupart des mesures analytiques s'effectuent sur des solutions (usuellement aqueuses) de l'analyte. Alors que certains échantillons se dissolvent facilement dans l'eau ou dans des solutions aqueuses d'acides ou de bases courants, d'autres nécessitent des réactifs puissants et un traitement rigoureux. Ainsi, pour doser le soufre ou les halogènes dans un composé organique, il faut soumettre l'échantillon à des températures élevées et des réactifs puissants afin de rompre les fortes liaisons entre le carbone et ces éléments. De même, des conditions énergiques sont requises pour détruire la structure silicatée d'un minerai siliceux et de rendre ses cations accessibles à l'analyse.

Une **substance réfractaire** est un matériau qui résiste à la chaleur et à l'attaque de réactifs chimiques puissants.

Parmi tant de réactifs et de techniques disponibles pour décomposer et dissoudre des échantillons analytiques, le bon choix assure la réussite d'une analyse, surtout si elle implique des matériaux réfractaires ou si l'analyte est à l'état de traces. Dans ce chapitre, on considère d'abord les types d'erreurs qui peuvent résulter de la décomposition et de la dissolution d'un échantillon analytique. On décrit ensuite quatre méthodes générales pour décomposer des échantillons solides et liquides de manière à obtenir des solutions aqueuses d'analytes. Ces méthodes sont (1) le chauffage avec des solutions aqueuses d'acides forts (ou parfois de bases) en récipient ouvert, (2) le chauffage par micro-ondes avec des acides, (3) l'inflammation à haute température dans l'air ou l'oxygène et (4) la fusion dans des sels fondus.[1] *Ces méthodes diffèrent par la température à laquelle elles sont appliquées et par les forces des réactifs employés.*

[1] Pour une discussion approfondie de ce sujet, voir R. Bock, *A Handbook of Decomposition Methods in Analytical Chemistry*. New York : Wiley, 1979 ; Z. Sulcek et P. Povondra, *Methods of Decomposition in Inorganic Analysis*. Boca Raton, FL : CRC Press, 1989 ; J. A. Dean, *Analytical Chemistry Handbook*, paragraphe 1.7. New York : McGraw-Hill, 1995.

37A SOURCES D'ERREUR LORS DE LA DÉCOMPOSITION ET DE LA DISSOLUTION

On rencontre plusieurs sources d'erreur liées à l'étape de décomposition de l'échantillon. En fait, ces erreurs limitent souvent l'exactitude de l'analyse. Les origines de ces erreurs comprennent :

1. **la dissolution incomplète des analytes.** Idéalement, le traitement de l'échantillon doit le dissoudre complètement parce qu'il est impossible de récupérer quantitativement un analyte s'il est partiellement retenu à l'intérieur d'un résidu insoluble.
2. **les pertes d'analyte par volatilisation.** Lors de la dissolution d'échantillons, un problème important est l'éventualité d'une volatilisation partielle de l'analyte. Par exemple, le dioxyde de carbone, le dioxyde de soufre, le sulfure d'hydrogène, le séléniure d'hydrogène et le tellurure d'hydrogène se volatilisent généralement lorsqu'un échantillon est dissous en milieu fortement acide, alors qu'on perd souvent de l'ammoniac lorsqu'on utilise un réactif basique. De même, l'acide fluorhydrique réagit avec les silicates et les composés du bore pour produire des fluorures volatils. Des solvants très oxydants entraînent souvent le dégagement de chlore, de brome ou d'iode ; des solvants réducteurs peuvent conduire à la volatilisation de composés tels que l'arsine, la phosphine et la stibine.

   Plusieurs éléments forment des chlorures volatils qui se dégagent partiellement ou totalement de solutions chaudes d'acide chlorhydrique, comme les chlorures d'étain(IV), de germanium(IV), d'antimoine(III), d'arsenic(III), de fer(III) et de mercure(II). Les oxychlorures de sélénium et de tellure s'échappent partiellement des solutions chaudes d'acide chlorhydrique. La présence d'ions chlorure en milieu acide sulfurique ou perchlorique chaud et concentré peut entraîner des pertes par volatilisation de bismuth, de manganèse, de molybdène, de thallium, de vanadium et de chrome.

   L'acide borique, l'acide nitrique et les acides halogénés se dégagent de solutions aqueuses bouillantes. Certains oxydes volatils peuvent aussi s'échapper de solutions acides chaudes, comme les tétroxydes d'osmium et de ruthénium et l'heptoxyde de rhénium.
3. **l'introduction d'analyte comme contaminant du solvant.** Habituellement, la masse de solvant requise pour dissoudre un échantillon est dix à cent fois plus importante que la masse d'échantillon. Par conséquent, la présence de l'espèce analyte dans le solvant, même à faible concentration, peut conduire à une erreur significative, surtout si l'analyte est à l'état de traces dans l'échantillon.
4. **l'introduction de contaminants par réaction du solvant avec les parois du récipient.** Cette source d'erreur se rencontre souvent dans les décompositions qui impliquent des fusions à haute température. À nouveau, cette source d'erreur est surtout préoccupante dans l'analyse de traces.

❮ Idéalement, le réactif employé doit dissoudre la totalité de l'échantillon, et pas seulement l'analyte.

37B DÉCOMPOSITION D'ÉCHANTILLONS PAR DES ACIDES INORGANIQUES EN RÉCIPIENT OUVERT

Les réactifs les plus courants pour décomposer des échantillons analytiques inorganiques en récipient ouvert sont les acides minéraux. On emploie beaucoup plus rarement l'ammoniaque et les solutions aqueuses d'hydroxydes de métaux alcalins. Habituellement, on chauffe par une flamme ou une plaque chauffante une suspension de l'échantillon dans l'acide jusqu'à ce qu'on estime que la dissolution est complète par disparition totale de la phase solide. La température de décomposition est le point d'ébullition (ou de décomposition) du réactif acide.

37B-1 L'acide chlorhydrique

L'acide chlorhydrique concentré est un excellent solvant pour les échantillons inorganiques mais n'a qu'une application limitée pour décomposer les matières organiques. Il est largement utilisé pour dissoudre de nombreux oxydes métalliques ainsi que des métaux plus oxydables que l'hydrogène. Il est souvent meilleur solvant des oxydes que les acides oxydants. L'acide chlorhydrique concentré est environ 12 M, mais lorsqu'il est chauffé, du HCl gazeux s'échappe jusqu'à ce qu'il reste une solution 6 M (point d'ébullition à environ 110°C).

37B-2 L'acide nitrique

L'acide nitrique concentré et chaud est un oxydant puissant qui dissout tous les métaux usuels à l'exception de l'aluminium et du chrome qui sont passivés par ce réactif suite à la formation d'un oxyde superficiel. Lorsque des alliages contenant de l'étain, du tungstène ou de l'antimoine sont traités par le réactif chaud, il se forme des oxydes hydratés peu solubles, comme $SnO_2 \cdot 4H_2O$. Après coagulation, ces matériaux colloïdaux peuvent être séparés des autres espèces métalliques par filtration.

La **minéralisation par voie humide** est un processus d'attaque oxydante d'échantillons organiques par des réactifs oxydants liquides tels que HNO_3, H_2SO_4, $HClO_4$ ou des mélanges de ces acides.

L'acide nitrique chaud, seul ou en combinaison avec d'autres agents acides et oxydants, tels que le peroxyde d'hydrogène et le brome, est largement utilisé pour décomposer les échantillons organiques avant de déterminer leur teneur en traces métalliques. Ce processus de décomposition, appelé **minéralisation par voie humide**,* transforme l'échantillon organique en dioxyde de carbone et en eau. À moins de procéder dans un récipient fermé, les éléments non métalliques, tels que les halogènes, le soufre et l'azote, sont totalement ou partiellement perdus par volatilisation.

37B-3 L'acide sulfurique

De nombreux matériaux sont décomposés et dissous par l'acide sulfurique concentré et chaud qui doit en partie son efficacité en tant que solvant à son point d'ébullition élevé (environ 340°C). La plupart des composés organiques sont déshydratés et oxydés à cette température, et sont donc éliminés des échantillons sous forme de dioxyde de carbone et d'eau par cette minéralisation. La plupart des métaux et de nombreux alliages sont attaqués par l'acide chaud.

37B-4 L'acide perchlorique

L'acide perchlorique concentré et chaud, un oxydant puissant, attaque de nombreux alliages du fer et des aciers inoxydables qui résistent aux autres acides minéraux. Toutefois, ce réactif doit être utilisé avec prudence en raison de son *caractère explosif*. L'acide concentré froid ne présente aucun danger, pas plus que les solutions diluées chaudes. *Cependant, de violentes explosions se produisent lorsque de l'acide perchlorique concentré et chaud entre en contact avec des matières organiques ou des substances inorganiques facilement oxydables*. En raison de cette propriété, l'acide concentré ne peut être chauffé que dans des hottes spéciales recouvertes de verre ou d'acier inoxydable, sans joint et munies d'un détecteur de fumée utilisé pour déclencher l'arrosage des parois par de l'eau. Une hotte à acide perchlorique doit toujours posséder son propre système de ventilation qui doit être indépendant de tous les autres.[2]

Les solutions commerciales d'acide perchlorique contiennent de 60 à 72% d'acide. Le mélange à 72,4% en $HClO_4$ a un point d'ébullition constant de 203°C.

---

*N.d.tr. : en anglais : *wet ashing*.

[2]Voir A. A. Schilt, *Perchloric Acid and Perchlorates*, Columbus, OH : G. Frederick Smith Chemical Company, 1979.

37B-5 Les mélanges oxydants

Une minéralisation plus rapide peut parfois être obtenue en utilisant des mélanges d'acides ou en ajoutant des réactifs oxydants à un acide minéral. On connaît bien **l'eau régale**, un mélange qui contient trois volumes d'acide chlorhydrique concentré pour un volume d'acide nitrique concentré. L'addition de brome ou de peroxyde d'hydrogène aux acides minéraux augmente souvent leur pouvoir dissolvant et accélère l'oxydation des matières organiques présentes dans l'échantillon. Des mélanges d'acides nitrique et perchlorique s'utilisent aussi dans ce but et sont moins dangereux que l'acide perchlorique seul. Toutefois, avec ce mélange, il faut prendre soin d'éviter l'évaporation de tout l'acide nitrique avant que l'oxydation des matières organiques soit complète. *Des explosions et des blessures graves ont résulté du défaut d'observation de cette consigne.*

37B-6 L'acide fluorhydrique

L'acide fluorhydrique est surtout utilisé pour décomposer les roches et les minéraux silicatés lors du dosage d'espèces autres que la silice. Au cours de ce traitement, le silicium se dégage sous forme de tétrafluorure. Après décomposition complète, l'excès d'acide fluorhydrique est évaporé en présence d'acide sulfurique ou perchlorique. Son élimination totale est souvent essentielle pour la réussite de l'analyse parce que l'ion fluorure réagit avec plusieurs cations pour former des complexes particulièrement stables qui interfèrent avec leur dosage. Par exemple, la précipitation d'aluminium (sous forme $Al_2O_3 \cdot xH_2O$) par l'ammoniaque est tout à fait incomplète en présence de fluorure même en faible quantité. L'élimination des dernières traces d'ions fluorure d'un échantillon est souvent tellement longue et difficile qu'elle contrebalance l'avantage de l'acide en tant que solvant.

L'acide fluorhydrique est parfois utilisé conjointement avec d'autres acides pour attaquer des aciers qui se dissolvent difficilement dans d'autres solvants. Comme l'acide fluorhydrique est extrêmement toxique, la dissolution des échantillons et l'évaporation de l'excès de réactif *doivent toujours s'effectuer dans une hotte bien ventilée*. L'acide fluorhydrique *cause des lésions importantes et douloureuses* lorsqu'il est mis en contact avec la peau. Ses effets peuvent n'apparaître que plusieurs heures après l'exposition. Si l'acide entre en contact avec la peau, la zone atteinte doit être lavée immédiatement à grande eau. Un traitement par une solution diluée d'ion calcium, qui précipite l'ion fluorure, peut également s'avérer utile.

37C DÉCOMPOSITIONS PAR MICRO-ONDES

L'utilisation des fours à micro-ondes pour la décomposition des échantillons inorganiques et organiques, d'abord proposée dans les années 1970, est actuellement une importante méthode de préparation des échantillons.[3] Les digestions par micro-ondes peuvent s'effectuer dans des récipients ouverts ou fermés, mais on préfère ces derniers à cause des pressions plus élevées et des températures plus élevées qui peuvent être atteintes.

---

[3] Pour des discussions plus détaillées des décompositions par micro-ondes et de l'appareillage commercial, voir H. M. Kingston et S. J. Haswell, *Microwave-Enhanced Chemistry : Fundamentals, Sample Preparation and Applications*. Washington, DC : American Chemical Society, 1997 ; B. E. Erickson, *Anal. Chem.*, **1998**, *70*, 467A–471A, **DOI** : 10.1021/ac9819908z ; R. C. Richter, D. Link et H. M. Kingston, *Anal. Chem.*, **2001**, *73*, 31A–37A, **DOI** : 10.1021/ac0123781 ; J. L. Luque-Garcia et M. D. Luque de Castro, *Trends in Analytical Chemistry*, **2003**, *22*, 90, **DOI** : 10.1016/s0165-9936(03)00202-4.

Un des principaux avantages des décompositions par micro-ondes par rapport aux méthodes conventionnelles utilisant une flamme ou une plaque chauffante (indépendamment de l'utilisation d'un récipient ouvert ou fermé) est leur rapidité. Ainsi, même pour des échantillons très réfractaires, la décomposition par micro-ondes peut être terminée après 5 à 10 minutes alors que les mêmes résultats nécessitent plusieurs heures avec une flamme ou une plaque chauffante. La différence résulte de la différence des mécanismes de transfert d'énergie aux molécules de la solution dans les deux méthodes. Dans la méthode conventionnelle, le transfert de chaleur se fait par conduction. Comme les récipients utilisés dans ce mode de chauffage sont généralement de mauvais conducteurs, il faut du temps pour les chauffer et ensuite transférer la chaleur à la solution par conduction. De plus, à cause de la convection dans la solution, seule une petite partie du liquide est maintenue à la température du récipient et donc à son point d'ébullition. Par contre, l'énergie des micro-ondes est transférée quasi simultanément à toutes les molécules de la solution sans chauffer le récipient. Dès lors, on atteint très rapidement la température d'ébullition dans toute la solution.

Comme on l'a déjà noté, un avantage des réacteurs fermés pour les décompositions par micro-ondes est lié aux températures plus élevées qui y sont atteintes à cause de l'augmentation de la pression. De plus, comme il n'y a pas de perte par évaporation, les quantités de réactif requises sont nettement plus faibles, ce qui réduit les interférences par les contaminants qu'il peut contenir. Un avantage supplémentaire des décompositions de ce type est que la perte de constituants volatils est virtuellement éliminée. Enfin, ces décompositions sont souvent faciles à automatiser, ce qui réduit le temps dépensé par l'opérateur.

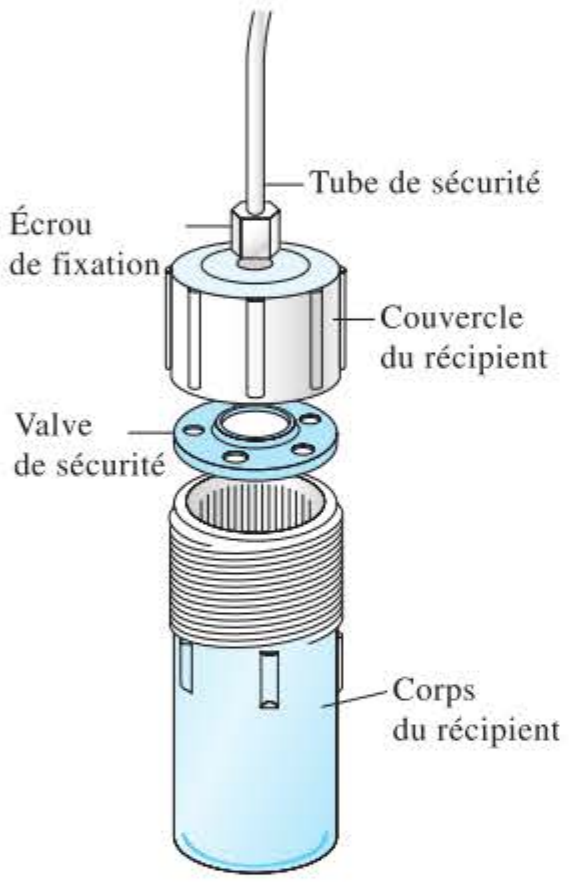


Figure 37-1 Réacteur à pression modérée pour la décomposition par micro-ondes. (Document de CEM Corporation, Matthews, NC.)

37C-1 Réacteurs à digestion sous pression modérée

Les digesteurs à micro-onde sont usinés dans des matériaux à faible relargage de contaminants qui sont transparents aux micro-ondes. Ces matériaux doivent aussi être thermiquement stables et résister aux attaques chimiques des divers acides utilisés pour les décompositions. Le téflon est un matériau quasi idéal vis-à-vis de la plupart des acides couramment utilisés pour les dissolutions. Transparent aux micro-ondes, il a un point de fusion d'environ 300°C et n'est attaqué par aucun des acides courants. Toutefois, les acides sulfurique et phosphorique ont des points d'ébullition supérieurs à cette valeur, de sorte qu'il faut veiller au contrôle de la température pendant les décompositions. Pour ces acides, on utilise parfois des fioles en quartz ou en verre borosilicaté. Cependant, les fioles en verre ou en quartz ont l'inconvénient d'être attaquées par l'acide fluorhydrique, un réactif fréquemment employé pour décomposer les silicates et les alliages réfractaires.

La **figure 37-1** est le schéma d'un digesteur fermé disponible sur le marché et conçu pour être placé dans un four à micro-ondes. Il est constitué d'un corps en téflon, d'un couvercle et d'une vanne de sécurité conçue pour opérer à 120 ± 10 psi. À cette pression, la vanne de sécurité s'ouvre et se referme ensuite.

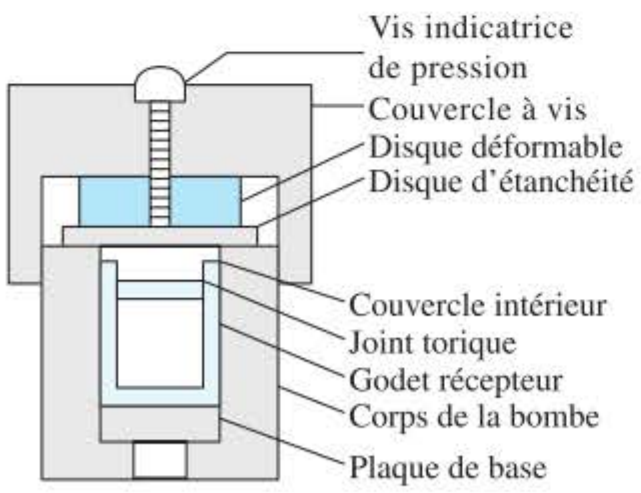


Figure 37-2 Bombe de décomposition par micro-ondes sous haute pression. (Document de Parr Instrument Company, Moline, IL.)

37C-2 Réacteurs à micro-ondes sous haute pression

La **figure 37-2** est le schéma d'une bombe à micro-onde commerciale conçue pour fonctionner à 80 atm, soit environ 10 fois la pression qui peut être tolérée par les réacteurs à pression modérée décrits dans le paragraphe précédent. La température maximale recommandée avec cet appareil est de 250°C. La paroi épaisse du corps de la bombe est constituée d'un matériau polymérique transparent aux micro-ondes. La décomposition s'effectue dans une cellule en téflon placée dans la bombe. L'étanchéité est assurée par un joint torique en téflon qui est enserré dans une rainure du couvercle de la gaine

intérieure lorsqu'on ferme l'enveloppe extérieure en la vissant. En cas de surpression, le joint torique se déforme et l'excès de pression comprime le disque déformable, ce qui permet au gaz de s'échapper. L'échantillon est perdu lorsque cela se produit. La pression interne dans la bombe peut être estimée d'après la longueur de la vis qui dépasse du couvercle. Cette bombe à micro-ondes est surtout utilisée pour dissoudre des matériaux extrêmement réfractaires qui se décomposent incomplètement dans les réacteurs sous pression modérée décrits précédemment.

Lors de la digestion d'alliages et de métaux dans des récipients à micro-ondes sous haute pression, il y a un risque d'explosion lié à la production d'hydrogène gazeux. Les matériaux polymériques courants utilisés pour les revêtements peuvent être incapables de supporter les températures nécessaires à la décomposition complète des matériaux organiques. Une autre limitation résulte de ce que la plupart des récipients sous haute pression ne peuvent contenir plus de 1 g de matière. Il faut aussi laisser du temps pour le refroidissement et la dépressurisation.

37C-3 Digestions sous pression atmosphérique

Les limitations des systèmes de digestion à micro-ondes en récipient fermé ont conduit au développement d'unités sous pression atmosphérique, souvent appelés systèmes en récipient ouvert. Ces systèmes n'utilisent pas un four, mais une cavité à micro-ondes focalisées. Ils peuvent être mis sous atmosphère gazeuse et équipés d'une tuyauterie qui permet l'entrée et la sortie des réactifs. Il n'y a plus de danger lié aux réactions de formation de gaz au cours du processus de digestion puisque le système fonctionne à pression atmosphérique. Il existe des systèmes à flux continu permettant une dissolution en ligne avant l'introduction des échantillons dans les flammes ou les ICP pour les dosages par spectroscopie atomique.

37C-4 Fours à micro-ondes

La **figure 37-3** est un schéma d'un four à micro-ondes conçu pour chauffer simultanément 12 réacteurs à pression modérée décrits dans le paragraphe 37C-1. Les récipients sont placés sur un plateau rotatif qui tourne sur lui-même en continu de sorte que l'énergie moyenne reçue par chacun des réacteurs est approximativement la même.

37C-5 Fourneaux à micro-ondes

Récemment, on a développé des fourneaux à micro-ondes conçus pour effectuer des fusions et des minéralisations par voie sèche d'échantillons qui contiennent de grandes quantités de matériaux organiques avant de les dissoudre en milieu acide. Ces fourneaux sont constitués d'une petite cellule en carbure de silicium qui est entourée d'un isolant en quartz. Lorsque des micro-ondes sont focalisées sur cette cellule, on atteint des températures de 1000°C en 2 minutes. L'avantage de ce type de fourneau par rapport aux fours à moufle conventionnels est la vitesse à laquelle on atteint de hautes températures alors que les fours à moufle doivent être usuellement employés en continu pour s'affranchir de la longue durée requise pour arriver à température. En outre, avec un fourneau à micro-ondes, il n'y a aucun risque que des serpentins de chauffage se carbonisent comme cela arrive souvent dans les fours conventionnels. Enfin, l'opérateur n'est pas exposé à des températures excessives lorsqu'il doit introduire ou retirer les échantillons du fourneau. Un inconvénient des fourneaux à micro-ondes est le petit volume de la cavité chauffante qui ne peut contenir qu'un creuset de taille ordinaire.

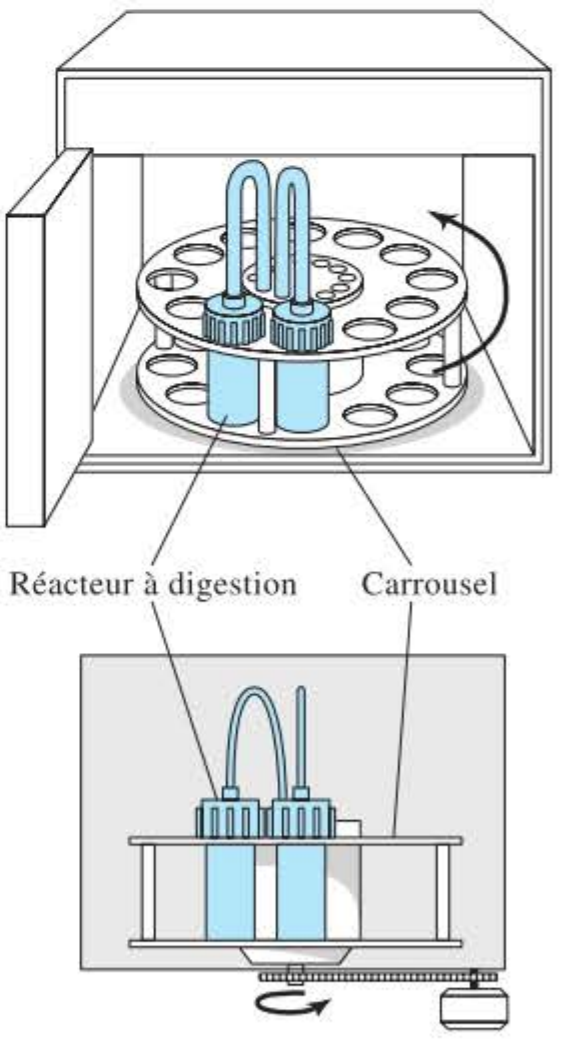


Figure 37-3 Four à micro-ondes conçu pour employer 12 réacteurs du type représenté sur la figure 37-1. (Document de CEM Corporation, Matthews, NC.)

37C-6 Applications des décompositions par micro-ondes

Au cours des 30 dernières années, sont apparus dans la littérature des centaines de rapports relatifs à des décompositions en réacteur fermé effectuées dans des fours à micro-ondes avec les réactifs décrits dans le paragraphe 37B. Ces applications appartiennent à deux catégories : (1) décompositions par oxydation d'échantillons organiques et biologiques (minéralisation par voie humide) et (2) décomposition de matériaux inorganiques réfractaires rencontrés dans l'industrie. Dans les deux cas, cette nouvelle technique a supplanté les anciennes méthodes conventionnelles à cause des grandes économies qui résultent des gains de temps appréciables. Dans les dernières années, les digestions en récipient ouvert sont également devenues populaires et leurs applications sont en augmentation.

37D MÉTHODES DE COMBUSTION POUR DÉCOMPOSER DES ÉCHANTILLONS ORGANIQUES[4]

37D-1 Combustion sur une flamme libre (minéralisation par voie sèche)

La **minéralisation par voie sèche** est un processus d'oxydation d'un échantillon organique par l'oxygène ou l'air à haute température, qui laisse un composé inorganique à analyser.

Pour décomposer un échantillon organique avant de doser les cations qu'il contient, la méthode la plus simple consiste à le chauffer sur une flamme dans une coupelle ou un creuset ouvert jusqu'à ce que toute la matière carbonée soit oxydée en dioxyde de carbone. Un chauffage au rouge est souvent nécessaire pour que l'oxydation soit complète. Après dissolution du résidu solide, les constituants non volatils sont analysés. Toutefois, il subsiste toujours une grande incertitude concernant la récupération totale des éléments supposés non volatils à partir d'un échantillon calciné. Il peut y avoir des pertes par entraînement de particules finement divisées dans les courants de convection autour du creuset. De plus, des composés métalliques volatils peuvent se vaporiser pendant la calcination. Ainsi, le cuivre, le fer et le vanadium se volatilisent de manière appréciable lorsqu'on minéralise des échantillons contenant des porphyrines.

Bien que la minéralisation par voie sèche soit la plus simple des méthodes de décomposition des composés organiques, c'est souvent la moins fiable. Il ne faut l'employer que si des tests ont démontré son applicabilité à un type d'échantillon donné.

37D-2 Les méthodes à tube de combustion

La **pyrolyse** est la décomposition thermochimique de composés organiques à haute température en absence d'oxygène. La **combustion** est ce processus en présence d'oxygène. La décomposition par pyrolyse peut être combinée avec des techniques telles que la spectrométrie de masse ou la chromatographie gazeuse pour séparer et doser les composés volatils.

Plusieurs constituants élémentaires courants et importants des composés organiques sont transformés en produits gazeux si on pyrolyse l'échantillon. Avec un appareil adéquat, il est possible de piéger quantitativement ces composés volatils, ce qui permet de doser les éléments recherchés. Le chauffage s'effectue habituellement dans un tube à combustion en verre ou en quartz à travers lequel on fait passer un courant de gaz porteur. Le flux gazeux transporte les produits volatils jusqu'à une partie de l'appareil où ils sont séparés et recueillis pour la mesure ; le gaz peut également servir d'oxydant. Les éléments qui peuvent subir ce type de traitement sont le carbone, l'hydrogène, l'oxygène, l'azote, les halogènes et le soufre. Les produits volatils de la pyrolyse peuvent aussi être dosés par spectrométrie de masse et/ou chromatographie gazeuse.

---

[4] Pour un traitement approfondi de ce sujet, voir T. S. Ma et R. C. Ritter, *Modern Organic Elemental Analysis*. New York : Marcel Dekker, 1979.

On dispose actuellement d'analyseurs automatiques à tube de combustion pour le dosage dans un seul échantillon soit du carbone, de l'hydrogène et de l'azote, soit du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène.[5] L'appareil ne nécessite pratiquement aucune attention de l'opérateur et l'analyse s'effectue en moins de 15 min. Dans cet analyseur, l'échantillon est calciné dans un courant d'hélium et d'oxygène, puis passe sur un catalyseur d'oxydation constitué d'un mélange de vanadate d'argent et de tungstate d'argent. Les halogènes et le soufre sont éliminés par un remplissage de sels d'argent. Du cuivre porté à haute température est tassé en queue du train de combustion afin d'éliminer l'oxygène et de transformer les oxydes d'azote en azote. Le gaz de sortie, constitué d'un mélange d'eau, de dioxyde carbone, d'azote et d'hélium, est recueilli dans une ampoule en verre. L'analyse de ce mélange s'effectue par trois mesures de conductivité thermique (voir paragraphe 32A-4), la première sur le mélange intact, la deuxième sur le mélange dont on a éliminé l'eau en faisant passer le gaz sur un desséchant et la troisième sur le mélange dont le dioxyde de carbone a été éliminé par un absorbant. La relation entre la conductivité thermique et la concentration est linéaire, et la pente de la droite relative à chaque constituant est établie par étalonnage avec un composé pur tel que l'acétanilide.

37D-3 Combustion avec l'oxygène dans un récipient fermé

Une méthode relativement directe pour décomposer de nombreuses substances organiques implique la combustion avec de l'oxygène dans un récipient fermé. Les produits de la réaction sont absorbés dans un solvant adéquat avant l'ouverture du réacteur, et sont ensuite analysés par les méthodes habituelles.

Schöniger a proposé un appareil particulièrement simple pour effectuer ces oxydations (**figure 37-4**).[6] Il est constitué d'un flacon à paroi épaisse d'une capacité de 300 à 1000 mL équipé d'un bouchon en verre rodé auquel est soudé un panier en toile de platine pouvant contenir de 2 à 200 mg d'échantillon. Si la substance à analyser est un solide, on l'emballe dans un morceau de papier filtre sans cendres découpé en suivant le modèle de la figure 37-4. Les échantillons liquides sont pesés dans des capsules en gélatine qui sont ensuite emballées de la même façon. L'extrémité du papier sert de point d'allumage.

Un petit volume de solution absorbante (souvent du carbonate de sodium) est placé dans le flacon dont on remplace l'air par de l'oxygène. Dès que l'extrémité du papier est enflammée, le bouchon obture immédiatement le flacon, que l'on renverse pour empêcher la fuite des produits d'oxydation volatils. En général, la réaction est rapide car elle est catalysée par la toile de platine entourant l'échantillon. Pendant la combustion, le flacon est entouré d'un écran protecteur pour minimiser les dégâts en cas d'explosion.

Après refroidissement, le flacon est agité vigoureusement et démonté, et sa surface interne est soigneusement rincée. La solution ainsi obtenue est alors analysée. Cette méthode s'applique au dosage des halogènes, du soufre, du phosphore, du fluor, de l'arsenic, du bore, du carbone et de divers métaux présents dans les composés organiques.

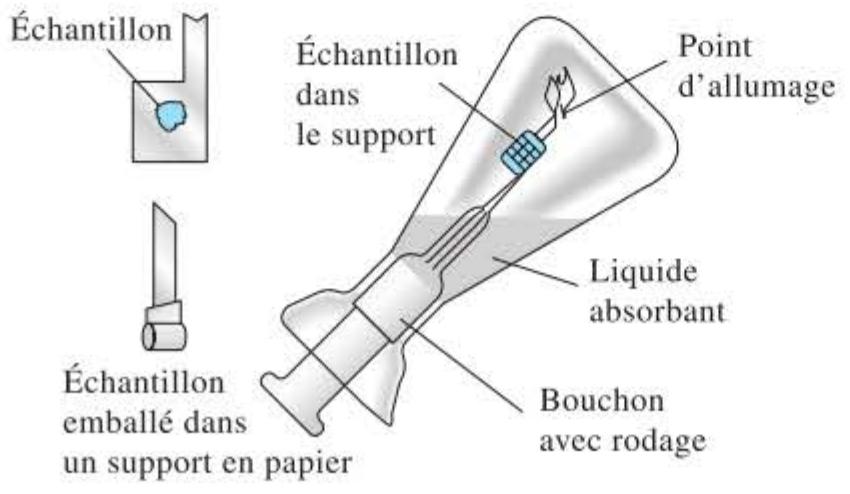


Figure 37-4 Appareil à combustion de Schöniger. (Document de Thomas Scientific, Swedesboro, NJ.)

[5] Ibid., Ch. 2-4.

[6] W. Schöniger, *Mikrochim. Acta.*, **1955**, *43*, 123 ; **1956**, *44*, 869. Voir aussi les articles de revue de A. M. G. MacDonald, dans *Advances in Analytical Chemistry and Instrumentation*, C. E. Reilly, éd., Vol. 4, p. 75. New York : Interscience, 1965.

37E DÉCOMPOSITION DE MATÉRIAUX INORGANIQUES PAR DES FONDANTS

De nombreuses substances courantes, notamment les silicates, certains oxydes minéraux et quelques alliages ferreux, ne sont attaquées que lentement, voire pas du tout, par les méthodes qui viennent d'être décrites. Dans ce cas, on a recours à un sel fondu : l'échantillon est mélangé avec un sel de métal alcalin, appelé le **fondant**, et on procède ensuite à une fusion pour former un produit hydrosoluble appelé **fonte**. Les fondants décomposent la plupart des substances étant donné la température élevée requise pour leur utilisation (300 à 1000°C) et les fortes concentrations de réactif en contact avec l'échantillon.

Solvants très efficaces, les fondants introduisent des concentrations élevées d'espèces ioniques dans les solutions aqueuses de la fonte.

Quand c'est possible, on évite d'utiliser un fondant en raison des risques et des inconvénients liés à son utilisation, comme la possibilité que l'échantillon soit contaminé par les impuretés du fondant. Cette éventualité est accrue par la quantité relativement importante de fondant (généralement 10 fois la masse de l'échantillon) nécessaire pour mener la fusion à bonne fin. De plus, la solution aqueuse qui résulte de la dissolution de la fonte a une teneur élevée en sel, ce qui peut engendrer des difficultés dans les étapes ultérieures de l'analyse. En outre, les températures élevées requises pour la fusion augmentent le risque de pertes par volatilisation. Enfin, le récipient dans lequel la fusion s'effectue est presque inévitablement attaqué par le fondant, ce qui conduit également à une contamination de l'échantillon.

Lorsque l'échantillon ne contient qu'une faible fraction de matériau qui se dissout difficilement, il est courant d'employer d'abord un réactif liquide. Le résidu non décomposé est ensuite isolé par filtration et fondu avec une quantité relativement faible d'un fondant adéquat. Après refroidissement, la fonte est dissoute et ajoutée au reste de l'échantillon.

37E-1 Réalisation d'une fusion

L'échantillon préalablement réduit en une très fine poudre est intimement mélangé avec environ dix fois plus de fondant. On effectue habituellement le mélange dans le creuset où aura lieu la fusion. La durée de la fusion peut être comprise entre quelques minutes et plusieurs heures. L'obtention d'une masse fondue limpide indique la fin du processus, bien que ce critère ne soit pas absolu.

Lorsque la fusion est complète, on laisse le système refroidir lentement. Juste avant la solidification, on fait tourner le creuset pour répartir la matière sur les parois de manière à obtenir une mince couche de fonte qui soit facile à détacher.

37E-2 Types de fondants

À part quelques exceptions, les fondants courants utilisés dans les analyses sont des composés des métaux alcalins. Les carbonates, hydroxydes, peroxydes et borates des métaux alcalins sont des fondants basiques qui attaquent les matériaux acides. Les fondants acides sont des pyrosulfates, des fluorures acides et l'oxyde borique. Comme fondant oxydant, on peut utiliser le peroxyde de sodium. Sinon, on peut mélanger de petites quantités de nitrates ou de chlorates alcalins avec du carbonate de sodium. Les propriétés des fondants usuels sont résumées dans le **tableau 37-1**.

Carbonate de sodium

Les silicates et certains autres matériaux réfractaires peuvent être décomposés par chauffage de 1000 à 1200°C avec du carbonate de sodium. Ce traitement transforme généralement les constituants cationiques de l'échantillon en carbonates ou en oxydes solubles dans les acides. Les constituants non métalliques sont transformés en sels de sodium solubles. Les fusions par le carbonate s'effectuent normalement dans des creusets en platine.

TABLEAU 37-1

Principaux fondants

Fondant	Point de fusion/°C	Type de creuset pour la fusion	Type de substance décomposée
Na_2CO_3	851	Pt	Silicates et échantillons contenant de la silice, échantillons contenant de l'alumine, phosphates et sulfates très peu solubles
Na_2CO_3 + oxydant comme KNO_3, $KClO_3$ ou Na_2O_2	—	Pt (sans Na_2O_2), Ni	Échantillons exigeant un environnement oxydant, c'est-à-dire contenant S, As, Sb, Cr, etc.
$LiBO_2$	849	Pt, Au, C vitreux	Fondant basique puissant pour silicates, la plupart des minéraux, scories, céramiques
NaOH ou KOH	318 380	Au, Ag, Ni	Fondants basiques puissants pour silicates, carbure de silicium et certains minéraux (la limitation principale est la pureté des réactifs)
Na_2O_2	se décompose	Fe, Ni	Fondant oxydant basique puissant pour sulfures, alliages insolubles dans l'acide de Fe, Ni, Cr, Mo, W et Li, alliages du platine, minéraux de Cr, Sn, Zr
$K_2S_2O_7$	300	Pt, porcelaine	Fondant acide pour oxydes peu solubles et échantillons contenant des oxydes
B_2O_3	577	Pt	Fondant acide pour silicates et oxydes où l'on doit doser les métaux alcalins
$CaCO_3 + NH_4Cl$	—	Ni	Lors du chauffage du fondant, il se forme un mélange de CaO et de $CaCl_2$; utilisé pour décomposer les silicates lors du dosage des métaux alcalins

Pyrophosphate de potassium

Le pyrosulfate de potassium est un fondant acide puissant qui est particulièrement utilisé pour attaquer les oxydes métalliques les plus insolubles. Les fusions avec ce réactif s'effectuent à environ 400°C. À cette température, il se produit lentement un dégagement de trioxyde de soufre qui est extrêmement acide :

$$K_2S_2O_7 \rightarrow K_2SO_4 + SO_3(g)$$

On peut préparer le pyrosulfate de potassium en chauffant l'hydrogénosulfate de potassium :

$$2\ KHSO_4 \rightarrow K_2S_2O_7 + H_2O$$

Métaborate de lithium

Le métaborate de lithium $LiBO_2$, seul ou mélangé avec du tétraborate de lithium, est largement utilisé pour attaquer les minéraux réfractaires à base de silicate et d'alumine, surtout pour les analyses par spectroscopie d'absorption atomique (SAA), émission ICP et absorption ou émission de rayons X. Ces fusions s'effectuent généralement vers 900°C dans des creusets en graphite ou en platine. Le verre qui se forme lors du refroidissement de la fonte peut être utilisé directement en fluorescence de rayons X. Il est également soluble dans les acides minéraux. Après dissolution de la fonte, l'oxyde borique est éliminé par évaporation à sec en présence de méthanol et distillation de borate de méthyle, $B(OCH_3)_3$.

CHAPITRE 38

Quelques protocoles analytiques

© Royalty-free/Corbis

La chimie est principalement une science expérimentale. Ce chapitre présente un choix d'expériences de laboratoire, des titrages et gravimétrie classiques aux méthodes instrumentales telles que la chromatographie et la spectroscopie. Des directives détaillées sont données pour chaque expérience.

Ce chapitre contient des instructions détaillées qui s'appliquent à un large éventail d'analyses chimiques. Les méthodes ont été choisies en vue de vous familiariser aux techniques analytiques usuelles. Dans la plupart de ces analyses, la composition des échantillons est connue de l'assistant : vous serez donc en mesure d'évaluer à quel point vous maîtrisez ces techniques.

La qualité de votre travail s'améliorera nettement si, avant d'entrer au laboratoire, vous prenez le temps de lire attentivement et de bien comprendre chaque étape de la méthode pour établir un plan d'action définissant comment et quand effectuer chacune des étapes.

Cette discussion est destinée à vous aider à développer de bonnes habitudes de travail au laboratoire et à vous donner aussi une vue d'ensemble sur ce qu'est un laboratoire de chimie analytique. Avant d'entreprendre une analyse, il faut comprendre la raison d'être de chaque étape du mode opératoire afin d'éviter les écueils et les sources potentielles d'erreur inhérents à toute méthode analytique. On peut trouver des informations relatives à ces étapes dans (1) les paragraphes de discussion préliminaires, (2) les chapitres antérieurs auxquels ils se réfèrent et (3) les « notes » qui accompagnent beaucoup de modes opératoires. Si, après avoir lu ces documents, vous ne comprenez toujours pas la raison d'effectuer l'une ou l'autre étape de la méthode, consultez l'assistant avant d'entamer la manipulation de laboratoire.

La précision des mesures

Dans un protocole analytique, il faut distinguer les mesures qui doivent être effectuées avec la plus grande précision, et donc avec le maximum de soin, de celles qui peuvent être faites rapidement sans trop se soucier de la précision. En général, les données qui apparaissent dans les équations utilisées pour calculer les résultats doivent être mesurées avec la plus grande précision. Les autres mesures peuvent et doivent être effectuées moins soigneusement afin de gagner du temps. Les mots **environ** et **approximativement** sont souvent utilisés pour indiquer qu'une mesure ne doit pas être effectuée avec soin. Ainsi, c'est un gaspillage de temps et d'effort que de mesurer un volume à ± 0,02 mL alors qu'une incertitude de ± 0,5 mL ou même de ± 5 mL n'a aucun effet sur le résultat.

Dans certains modes opératoires, on peut lire « pesez trois prises de 0,5 g à ± 0,1 mg ». Dans ce cas, les prélèvements peuvent peser de 0,4 g à 0,6 g, mais leur masse doit être

connue à 0,1 mg près. Le nombre de chiffres significatifs lors de la spécification d'un volume ou d'une masse indique également le soin que l'on doit apporter à la mesure. Ainsi, l'instruction « ajoutez 10,00 mL de solution dans le bécher » indique que le volume doit être mesuré avec soin à l'aide d'une burette ou d'une pipette, de manière à limiter l'incertitude à environ ± 0,01 mL. Par contre, l'instruction « ajoutez 10 mL » signifie que la mesure peut être faite en utilisant une éprouvette graduée.

Utilisation du temps

Vous devez soigneusement évaluer le temps requis par toutes les opérations unitaires impliquées dans une analyse **avant d'entreprendre le travail**. Cette étude fait apparaître quelles sont les opérations qui nécessitent beaucoup de temps d'horloge, mais peu ou pas de temps d'opérateur, comme le séchage d'un échantillon dans une étuve, son refroidissement dans un dessiccateur ou son évaporation sur une plaque chauffante. Le chimiste expérimenté utilise ces périodes pour effectuer d'autres opérations ou même commencer une nouvelle analyse. Il est souvent profitable d'établir par écrit l'horaire des diverses étapes du travail afin d'éviter les temps morts.

Il est également nécessaire de planifier le temps pour identifier les étapes où l'analyse peut être interrompue une nuit ou plus longtemps, et celles qui doivent être menées sans interruption.

Les réactifs

Des instructions concernant la préparation des réactifs accompagnent la plupart des modes opératoires. Avant de préparer ces réactifs, vérifiez s'ils ne sont pas déjà disponibles dans le laboratoire.

Si un réactif est réputé dangereux, vous devez décider **avant toute manipulation** des mesures à prendre pour minimiser les risques de blessure ou d'accident. Vous devez également respecter les règlements relatifs à la collecte des déchets liquides et solides. Ces prescriptions varient selon les régions et même selon les laboratoires d'une même région.

L'eau

Certains laboratoires purifient l'eau par désionisation, d'autres la distillent. Les termes « eau distillée » et « eau désionisée » seront utilisés indifféremment ici. Ces modes de purification sont tous deux satisfaisants pour les travaux analytiques.

L'eau de ville ne doit être utilisée que pour le lavage préliminaire de la verrerie. La verrerie propre doit ensuite être rincée au moins trois fois avec de petits volumes d'eau distillée ou désionisée.

38A QUELQUES MANIPULATIONS PRÉLIMINAIRES

Le but de ces manipulations est de présenter plusieurs outils, techniques et compétences nécessaires pour travailler dans un laboratoire de chimie analytique. On aborde les techniques une par une, en tant qu'opérations unitaires. Il importe d'apprendre correctement les techniques et d'acquérir les compétences individuelles avant d'aborder d'autres expériences de laboratoire.

38A-1 Utilisation de la balance analytique

Discussion

Dans cette manipulation, on détermine la masse de cinq pièces de monnaie neuves en déterminant d'abord la masse de chaque pièce individuelle. Ensuite, on détermine la masse des cinq pièces pesées ensemble, puis on enlève une pièce à la fois et on calcule les masses individuelles des pièces par différence. Les paires de masses déterminées

pour une pièce particulière par les deux méthodes devraient être en accord à quelques dixièmes de milligrammes près. À partir des données, on détermine la moyenne et la médiane, l'écart-type et l'écart-type relatif des masses des pièces.

On pèse ensuite un cylindre inconnu en aluminium et on rapporte la masse de cet inconnu.

MODE OPÉRATOIRE

1. Après avoir reçu les instructions sur l'utilisation de la balance et vous être familiarisés avec son fonctionnement, demandez à l'assistant une série de pièces de monnaie, un cylindre inconnu en aluminium et une pince à épiler.
2. Ne manipulez pas les pièces ou le cylindre avec vos doigts ; utilisez toujours la pince. Si vous utilisez une balance mécanique, vérifiez que la balance soit bien en position « off » ou « arrêt complet » avant d'ajouter ou d'enlever quoi que ce soit de son plateau.
3. Avant de commencer à déterminer les masses, ajustez soigneusement le zéro de la balance. Choisissez au hasard cinq pièces de monnaie dans le récipient qui les contient et pesez chacune d'elles. Notez les masses dans votre cahier de laboratoire. Identifiez chaque pièce en la plaçant sur un morceau de papier étiqueté.
4. Vérifiez le zéro de votre balance. Placez les cinq mêmes pièces sur le plateau de la balance, déterminez la masse totale et notez-la.
5. Enlevez une des pièces de la balance, mesurez la masse des quatre pièces restantes et notez-la.
6. Répétez l'opération en enlevant une pièce à la fois. Déterminez leurs masses individuelles par soustraction. Cette méthode, appelée « pesée par différence », s'utilise pour déterminer de nombreuses masses en chimie analytique.
7. Enfin, vérifiez le zéro de votre balance, et déterminez la masse du cylindre d'aluminium.

38A-2 Transfert quantitatif de matière

Discussion

L'expérience suivante vise à former l'étudiant à l'utilisation correcte de la fiole jaugée.

MODE OPÉRATOIRE

1. Pesez un bécher de 50 mL à l'aide d'une balance à trois fléaux ou d'une balance électronique à plateau supérieur appropriée.
2. Réglez la balance pour un ajout supplémentaire de 0,4 g et ajoutez du $KMnO_4$ solide dans le bécher jusqu'à équilibrage du fléau. Si vous disposez d'une balance électronique munie d'une fonction de tarage, appuyez sur le bouton de tarage pour ramener la balance à zéro. Ajoutez ensuite du $KMnO_4$ jusqu'à ce que la balance affiche environ 0,4 g. Notez qu'on ne peut jamais remettre les produits chimiques dans le flacon d'origine, car cela pourrait le contaminer.
3. Dissolvez le permanganate de potassium dans le bécher à l'aide d'environ 20 mL d'eau distillée. Agitez doucement pour éviter les pertes. On obtient une solution presque saturée, et il faut donc prendre soin de dissoudre complètement les cristaux.
4. À l'aide d'un petit entonnoir, transférez quantitativement la solution dans une fiole jaugée de 100 mL. Pour éviter que la solution ne s'écoule à l'extérieur du bécher,

versez-la le long d'une baguette en verre, et ensuite recueillez la dernière goutte de liquide du bec verseur du bécher à l'aide de la baguette en verre. Ajoutez de l'eau dans le bécher, agitez et répétez l'opération.

5. Répétez l'opération jusqu'à ce qu'aucune trace de la couleur du permanganate ne subsiste dans le bécher. Notez le nombre de lavages requis pour un transfert quantitatif du permanganate du bécher à la fiole jaugée.
6. À l'aide d'un jet d'eau distillée, rincez la solution restant sur la baguette en verre et transférez dans la fiole jaugée. Rincez l'entonnoir et enlevez-le. Diluez la solution dans la fiole jusqu'à ce que la partie inférieure du ménisque soit tangente à la graduation. Bouchez, retournez et secouez la fiole. Remettez-la à l'endroit pour que la bulle d'air revienne au-dessus du col.
7. Répétez l'opération jusqu'à ce que la solution soit totalement homogène, ce qui nécessite environ 10 inversions et agitations. Conservez la solution pour le point 38A-3.

38A-3 Transfert d'une prise

Discussion

Lorsqu'on utilise une burette ou une pipette pour délivrer un volume précis de solution, le liquide qu'elle contient avant la mesure doit avoir la même composition que la solution à dispenser. Les opérations suivantes montrent comment rincer et remplir une pipette et comment délivrer une prise de solution.

MODE OPÉRATOIRE

1. Remplissez une pipette avec la solution de permanganate de potassium et laissez-la s'écouler.
2. Aspirez quelques mL d'eau distillée dans la pipette à partir d'un bécher de 50 mL, rincez toute la paroi intérieure de la pipette et jetez la solution de rinçage. Ne remplissez pas complètement la pipette ; c'est du gaspillage, cela prend du temps et c'est inefficace. Aspirez seulement une petite quantité, amenez la pipette à l'horizontale et faites-la tourner pour rincer la paroi intérieure.
3. Déterminez le nombre minimum de rinçages requis pour éliminer totalement la couleur du permanganate de la pipette. Si votre technique est efficace, trois rinçages devraient suffire.
4. Remplissez à nouveau la pipette de la solution de permanganate et procédez comme précédemment. Cette fois, déterminez le volume minimum d'eau de rinçage requis pour éliminer totalement la couleur en récoltant les rinçages dans une éprouvette graduée. Il faut moins de 5 mL avec une technique efficace. Lors des opérations de rinçage, l'eau dans le bécher de 50 mL était-elle contaminée par le permanganate ? Si une couleur rose indique que c'est le cas, répétez l'exercice avec plus de soin.
5. Pour tester votre technique, demandez à l'assistant d'observer et de commenter l'opération suivante : rinçage d'une pipette de 10 mL plusieurs fois avec la solution de permanganate de potassium que vous avez préparée.
6. Pipetez 10 mL de solution de permanganate dans une fiole jaugée de 250 mL.
7. Diluez soigneusement la solution jusqu'au volume requis, en essayant de mélanger le contenu le moins possible.
8. Mélangez la solution en retournant et en secouant la fiole plusieurs fois. Notez la difficulté requise pour disperser uniformément la couleur du permanganate dans la solution.
9. Rincez la pipette avec la solution de la fiole jaugée. Pipetez une prise de 10 mL de la solution dans une fiole conique.

38A-4 Étalonnage d'une pipette

Discussion

La méthode manuelle correcte d'étalonnage d'une pipette analytique s'apprend facilement avec la pratique, le soin et le souci du détail. À part peut-être la détermination de la masse, cette manipulation est potentiellement la plus exacte et précise que vous puissiez jamais effectuer.

MODE OPÉRATOIRE

1. Nettoyez une pipette de 10 mL. Lorsqu'une pipette, une burette ou toute verrerie jaugée est correctement nettoyée, il ne reste aucune goutte de réactif sur la paroi intérieure lorsqu'elles sont vidées. Ceci est très important pour l'obtention de résultats exacts et reproductibles. Si du réactif adhère à l'intérieur de la pipette, on ne peut délivrer le volume nominal de la pipette. Si vous nettoyez une pipette ou toute autre verrerie avec du KOH alcoolique, n'utilisez la bouteille de solution nettoyante que dans l'évier et rincez-la soigneusement avant de la ranger. Ne posez pas la bouteille de solution nettoyante directement sur la table de laboratoire, cela pourrait endommager sa surface, car cette solution est très corrosive. Si vos doigts semblent glissants après usage ou si une partie de votre corps vous démange, lavez minutieusement cette surface à l'eau.
2. Procurez-vous une poire à pipeter, une fiole conique de 50 mL munie d'un bouchon en verre, un bécher de 400 mL d'eau distillée à température ambiante et un thermomètre.
3. Déterminez la masse de la fiole avec son bouchon et notez-le à ± 0,1 mg. Ne touchez pas la fiole avec vos doigts après cette pesée. Utilisez des pinces ou une bande de papier paraffiné pour la manipuler.
4. Mesurez et notez la température de l'eau.
5. Pipetez 10,00 mL de l'eau distillée dans la fiole en utilisant la technique décrite à la page 41. Bouchez la fiole, déterminez la masse de la fiole et de l'eau qu'elle contient et notez-la.
6. De la même manière, ajoutez le contenu d'une deuxième pipette d'eau à la fiole ; n'enlevez le bouchon que juste avant l'ajout. Remettez le bouchon, mesurez et notez à nouveau la masse de la fiole et de l'eau. Après chaque essai, déterminez la masse d'eau ajoutée à la fiole par la pipette.
7. Répétez cette procédure de manière à déterminer quatre masses d'eau consécutives reproductibles à ± 0,02 g. Si les déterminations des masses d'eau délivrées par la pipette ne concordent pas à ce niveau, votre technique de pipetage peut être mise en cause. Consultez votre assistant afin qu'il vous aide à trouver la source d'erreur et répétez l'expérience jusqu'à ce que vous soyez capable de délivrer quatre volumes d'eau consécutifs avec la précision indiquée.
8. Corrigez la masse pour la poussée d'Archimède comme on l'a décrit à la page 24, et calculez le volume de la pipette en millilitres.
9. Notez la moyenne, l'écart-type et l'écart-type relatif du volume de votre pipette. Calculez et notez l'intervalle de confiance à 95% pour le volume de votre pipette.

38A-5 Lecture de la burette

Discussion

L'exercice suivant vous familiarisera avec la lecture d'une burette et la confirmation de l'exactitude de vos lectures.

MODE OPÉRATOIRE

1. Procurez-vous une série de cinq sections de burettes auprès de votre assistant.
2. Retournez chaque section et tapotez-la doucement pour éliminer toute trace de solvant qui pourrait rester dans la pointe scellée.
3. Notez le numéro et la mesure du volume de chaque section de burette sur la feuille de rapport. Utilisez une carte de lecture de burette pour effectuer les mesures à ± 0,01 mL.
4. Vérifiez vos mesures par rapport aux valeurs connues fournies par l'assistant.

38A-6 Lecture d'une burette

Discussion

L'exercice suivant illustre l'utilisation correcte d'une burette.

MODE OPÉRATOIRE

1. Montez une burette sur un statif et remplissez-la d'eau distillée.
2. Attendez au moins 30 secondes avant de faire la première lecture. Utilisez à cet effet une carte de lecture. On peut aisément fabriquer une carte de lecture de burette en appliquant un morceau de toile isolante sur une carte de 7 cm × 13 cm. N'ajustez jamais le volume de solution dans une burette à exactement 0,00 mL. Ceci introduit un biais de la mesure et constitue une perte de temps.
3. À présent, laissez s'écouler environ 5 mL dans une fiole conique de 250 mL. Attendez au moins 30 secondes et faites la « lecture finale ». La quantité de solution dans la fiole conique est égale à la différence entre la lecture finale et la lecture initiale. Notez la lecture finale dans votre cahier de laboratoire et demandez à votre d'assistant de faire également la lecture finale. Comparez les deux valeurs. Elles ne devraient pas différer de plus de 0,01 mL. Notez que la dernière décimale de la lecture de la burette est votre estimation de la distance entre deux marques consécutives de 0,1 mL sur la burette.
4. Remplissez la burette et faites une nouvelle lecture de zéro. Ensuite, ajoutez 30 gouttes à la fiole conique et faites la lecture finale. Calculez le volume moyen d'une goutte ; répétez l'opération avec 40 gouttes et calculez à nouveau le volume moyen d'une goutte. Notez ces résultats et comparez-les.
5. Enfin, entraînez-vous à ajouter des demi-gouttes à la fiole. Calculez le volume moyen de plusieurs demi-gouttes et comparez vos résultats avec ceux obtenus pour des gouttes entières. Lorsque vous effectuez des titrages, vous devez essayer de déterminer les points de fin de titrage à la demi-goutte près pour obtenir une bonne précision.

Charles D. Winters

Section de burette réalisée à partir d'une burette hors d'usage. Les burettes cassées sont soigneusement nettoyées et découpées en morceaux d'environ 10 cm de long. La partie supérieure de chaque section est soigneusement scellée par soufflage de verre et l'extrémité opposée est étirée en pointe. La pointe est ensuite coupée de manière à laisser une ouverture d'à peu près 1 mm. On utilise une seringue hypodermique munie d'une grosse aiguille pour injecter de l'eau distillée dans chaque section jusqu'à ce qu'elle soit à peu près à moitié pleine. L'extrémité en pointe de chaque section est alors scellée par soufflage de verre et les sections sont rangées la tête en bas dans un support pour tubes à essai ou un bloc de bois perforé de trous pouvant contenir les sections. Chaque section de burette doit être marquée de manière permanente par un numéro unique.

38A-7 Échantillonnage[1]

Discussion

Dans la plupart des méthodes analytiques, on n'analyse qu'une petite fraction de la population totale. On suppose que les résultats du dosage d'un analyte dans un échantillon de laboratoire sont semblables à la concentration de l'analyte dans toute la population. Par conséquent, un échantillon de laboratoire prélevé d'un lot doit être représentatif de la population.

[1] J. E Vitt et R. C. Engstrom, *J. Chem. Educ*, **1999**, *76*, 99, **DOI** 10.1021/ed076p99.

Dans cette expérience, vous allez étudier comment la taille de l'échantillon influence l'incertitude associée à l'étape d'échantillonnage. En général, la taille requise pour l'échantillon doit augmenter à mesure que le degré d'hétérogénéité augmente, que la fraction de l'analyte diminue ou que l'incertitude souhaitée diminue. Le système modèle utilisé dans cette expérience est constitué d'une série de billes de plastique identiques en taille, forme et masse volumique, mais de couleurs différentes. Si p représente la fraction de particules d'analyte (billes de la première couleur), $(1-p)$ est la fraction du deuxième type de particules (billes de la deuxième couleur). Si on tire au hasard un échantillon de n particules de la population, le nombre de particules d'analyte doit valoir np. On peut montrer que l'écart-type du nombre np de particules d'analyte obtenu à partir de l'échantillon du mélange à deux constituants vaut $\sqrt{np(1-p)}$. L'écart-type relatif (σ_r) vaut alors

$$\sigma_r = \frac{\sqrt{np(1-p)}}{np} = \sqrt{\frac{1-p}{np}}$$

Cette équation montre que lorsque le nombre de particules échantillonnées augmente, l'incertitude relative diminue. En utilisant un mélange de billes de deux couleurs, on détermine l'incertitude d'échantillonnage en fonction de la taille de l'échantillon.

MODE OPÉRATOIRE

1. Agitez soigneusement le récipient de billes et prélevez un échantillon de billes à l'aide d'un petit bécher. Vérifiez que le bécher est rempli à ras bord, mais ne déborde pas.
2. Videz les billes dans un plateau de comptage et comptez le nombre de billes de chaque couleur.
3. Répétez l'étape 1 en utilisant un bécher de taille moyenne et ensuite un grand bécher. Notez le nombre total de billes dans votre échantillon et le pourcentage de billes d'une couleur indiqué par votre assistant. Chaque étudiant du groupe recueillera et comptera trois échantillons semblables et portera les données sur un graphique de groupe qui sera fourni par l'assistant. Après avoir entré toutes les données, le graphique sera recopié et distribué à tous les étudiants du groupe.

CALCULS

1. À l'aide des données compilées par le groupe, calculez le pourcentage moyen de billes de la couleur spécifiée et l'écart-type relatif de ce pourcentage pour chaque taille d'échantillon.
2. En utilisant l'équation donnée ci-dessus, sur base de la théorie de l'échantillonnage, calculez l'écart-type relatif théorique en utilisant les valeurs de p et le nombre moyen de particules pour chacune des trois tailles d'échantillon.
3. Comparez les résultats du groupe avec les résultats théoriques. L'écart-type relatif diminue-t-il lorsque la taille de l'échantillon augmente, comme le prédit la théorie de l'échantillonnage ?
4. Utilisez l'équation de l'écart-type relatif pour calculer le nombre de billes que l'on devrait échantillonner pour obtenir un écart-type relatif de 0,002.
5. Proposez deux raisons pour lesquelles cette théorie pourrait ne pas convenir pour décrire l'échantillonnage de beaucoup de matériaux en analyse chimique.

38A-8 Détermination de l'erreur d'échantillonnage par analyse par injection dans un flux continu (FIA)[2]

Discussion

Lors de l'analyse d'un échantillon de laboratoire, on peut considérer que la variance globale s_g^2 est la somme des variances de la méthode s_m^2 et de la variance d'échantillonnage $s_{\acute{e}}^2$ (voir paragraphe 8B-2). On peut encore décomposer la variance de la méthode en la somme des variances de la préparation de l'échantillon s_p^2 et de la mesure finale s_f^2.

$$s_g^2 = s_{\acute{e}}^2 + s_p^2 + s_f^2$$

On peut estimer la variance de la mesure finale s_f^2 en effectuant une série de mesures sur le même échantillon. La variance de la préparation de l'échantillon s_p^2 peut être déterminée par la propagation des incertitudes au cours de cette étape. Ensuite, si l'on peut obtenir la variance globale s_g^2 à partir de séries de mesures sur des échantillons différents, on peut aisément déduire la variance $s_{\acute{e}}^2$ par soustraction.

Pour obtenir les données requises, on utilise le dosage du phosphate par une méthode colorimétrique par injection dans un flux continu. La réaction est

$$H_3PO_4 + 12MoO_4^{2-} + 24H^+ \rightarrow H_3PMo_{12}O_{40} + 12H_2O$$

L'acide 12-molybdophosphorique $H_3PMo_{12}O_{40}$ abrégé généralement par 12-AMP, est alors réduit en bleu de phosphomolybdène, BPM, par un agent réducteur adéquat tel que l'acide ascorbique.

$$\text{12-AMP} + \text{acide ascorbique} \rightarrow \text{BPM} + \text{acide déhydroascorbique}$$

On mesure alors l'absorbance du produit BPM à 650 nm dans le colorimètre à injection dans un flux continu.

PRÉPARATION DES SOLUTIONS

1. *Solution d'acide nitrique 0,4 M.* Introduisez 26 mL de HNO_3 concentré dans une fiole de 1 L et ajoutez de l'eau distillée jusqu'au trait.
2. *Réactif molybdate $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ 0,005 M.* Dissolvez 0,618 g d'heptamolybdate d'ammonium dans du HNO_3 0,4 M dans une fiole jaugée de 100 mL. Ajoutez du HNO_3 0,4 M jusqu'au trait.
3. *Réactif acide ascorbique à 0,7% dans la glycérine à 1%.* Ajoutez 0,7 g d'acide ascorbique et environ 0,8 mL de glycérine dans une fiole jaugée de 100 mL et mettez au trait avec de l'eau distillée (note).
4. *Solution stock de phosphate à 100 ppm.* Ajoutez 0,0143 g de KH_2PO_4 dans une fiole jaugée de 100 mL et mettez au trait avec l'eau distillée.
5. *Solutions de travail à 10, 20, 30, 40 et 60 ppm de phosphate.* Chaque étudiant doit préparer ces solutions dans des fioles jaugées de 25 mL.

Note

La glycérine est utilisée comme tensioactif dans le système par injection dans un flux continu.

---

[2]R. D. Guy, L. Ramaley et P. D. Wentzell, *J. Chem. Educ.*, **1998**, *75*, 1028-1033, **DOI** 10.1021/ed075p1028.

MODE OPÉRATOIRE

Pour cette manipulation, les étudiants travaillent en binômes. Si vous êtes l'étudiant 1, préparez le mélange solide inconnu (note 1, p. 996). Mélangez et broyez l'échantillon à l'aide d'un mortier et d'un pilon pendant au moins 10 minutes. Après cette opération, transférez le mélange obtenu sur une feuille propre de papier blanc pour former un tas circulaire. À l'aide d'une spatule, divisez le tas en six parts égales. Prélevez une portion de chaque part, nominalement de 0,10 g, et déterminez exactement leur masse. Transférez chaque portion dans des fioles jaugées de 10 mL et diluez avec de l'eau distillée. Remettez le reste du mélange solide dans le mortier et mélangez brièvement. Transférez à nouveau le mélange sur une feuille de papier blanc et formez un nouveau tas. Divisez à nouveau le tas en six parts. Prélevez cette fois des portions de nominalement 0,25 g et pesez-les exactement. Transférez-les dans des fioles jaugées de 25 mL et mettez au trait avec de l'eau distillée. Répétez l'opération pour des masses nominales de 0,50 g, en diluant à 50 mL, de 1,0 g en diluant à 100 mL, et de 2,50 g en diluant à 250 mL. À la fin, l'étudiant 1 devrait avoir cinq séries de six solutions. Chaque série devrait avoir la même concentration nominale, mais contenir des masses différentes de mélange inconnu.

Pendant que l'étudiant 1 prépare les échantillons, l'étudiant 2 doit récolter les données permettant d'obtenir une courbe d'étalonnage à l'aide des étalons phosphate. Si vous êtes l'étudiant 2, utilisez le système d'analyse à injection dans un flux continu comme le montre la figure 38-1. Après réaction, le produit est détecté à 650 nm à l'aide d'une cellule de détection à flux continu. Injectez trois fois chaque étalon phosphate et mesurez l'absorbance du pic pour chaque étalon. Calculez la valeur moyenne d'absorbance du pic pour chaque étalon en fonction de la concentration. L'étudiant 1 doit alors avoir préparé les échantillons inconnus.

Injectez trois fois les échantillons inconnus. Chaque série nécessite donc 18 injections. Pour la dernière solution de la dernière série, faites 10 injections de manière à obtenir une bonne estimation de la variance de mesure finale, s_r^2.

Analyse des données

Introduisez la courbe d'étalonnage établie par l'étudiant 2 dans une feuille de calcul et utilisez l'analyse linéaire des moindres carrés pour obtenir l'équation de la courbe d'étalonnage. Entrez les données des cinq séries d'échantillons inconnus, et utilisez l'équation des moindres carrés pour calculer la concentration en phosphate dans chacun des 30 échantillons. Exprimez la concentration en phosphate en fraction massique de KH_2PO_4 dans le mélange initial. Votre feuille de calcul doit ressembler à la feuille montrée sur la figure 38-2. Créez un graphique du pourcentage de KH_2PO_4 en fonction de la masse de l'échantillon. Notez l'importance de la taille de l'échantillon sur la dispersion des données.

Ensuite, décomposez la variance en ses composantes et estimez la constante d'échantillonnage d'Ingamells K_s (voir paragraphe 8B-3). Pour effectuer ces calculs, on peut

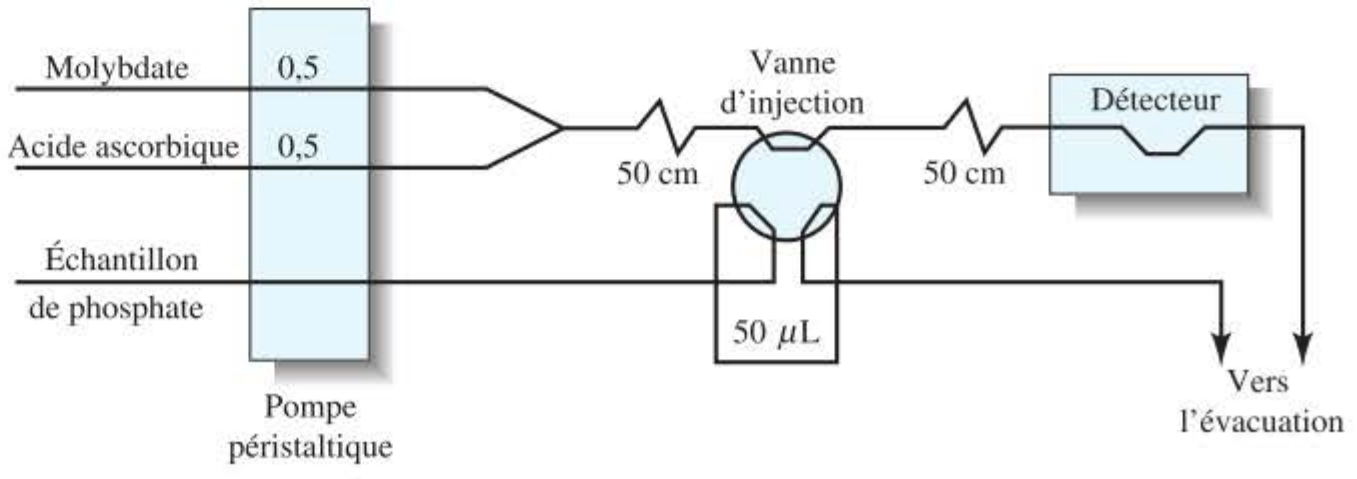


Figure 38-1 Appareillage d'analyse par injection dans un flux continu pour le dosage du phosphate. Les débits sont en mL/min. Le tube en tygon a un diamètre intérieur de 0,8 mm.

	A	B	C	D	E	F
1	**Masse nominale/g**	**N° de l'échantillon**	**Masse exacte/g**	**Volume de solution/mL**	**Absorbance du pic**	**Conc/% KH_2PO_4**
2	0,10	1		10,00		
3		2		10,00		
4		3		10,00		
5		4		10,00		
6		5		10,00		
7		6		10,00		
8	0,25	1		25,00		
9		2		25,00		
10		3		25,00		
11		4		25,00		
12		5		25,00		
13		6		25,00		
14	0,50	1		50,00		
15		2		50,00		
16		3		50,00		
17		4		50,00		
18		5		50,00		
19		6		50,00		
20	1,00	1		100,0		
21		2		100,0		
22		3		100,0		
23		4		100,0		
24		5		100,0		
25		6		100,0		
26	2,50	1		250,0		
27		2		250,0		
28		3		250,0		
29		4		250,0		
30		5		250,0		
31		6		250,0		

Figure 38-2 Feuille de calcul pour l'introduction des données pour les échantillons inconnus de phosphate.

élaborer une feuille de calcul semblable à celle de la figure 38-3. On peut obtenir l'écart-type global s_g en calculant l'écart-type des 30 résultats montrés sur la figure 38-2 (écart-type de la dernière colonne). L'écart-type de la mesure finale s_f peut être déterminé à partir des 10 mesures répétées sur la dernière solution du mélange inconnu. N'oubliez pas de convertir les absorbances des pics en pourcentage de KH_2PO_4 avant de calculer l'écart-type.

L'écart-type des résultats dû à la préparation de l'échantillon peut être calculé en propageant les incertitudes de mesure dans l'étape de préparation. Les seules sources d'incertitude sont les incertitudes sur la masse et sur le volume. L'équation suivante s'applique pour s_p :

$$s_p = \text{moy. \% } KH_2PO_4 \times \sqrt{\frac{2s_m^2}{(\bar{m})^2} + \frac{s_V^2}{(V)^2}}$$

où $\bar{m}$ est la masse moyenne et V est le volume. Il y a un facteur 2 devant la variance de la masse, car on a effectué deux mesures pour déterminer la masse : la tare et la mesure de la masse proprement dite. On peut prendre les écarts-types sur la masse et sur le volume, comme le montre le tableau 38-1.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
1	**Masse nominale/g**	**Masse moyenne/g**	**% KH_2PO_4 moy.**	s_m	s_f	s_p	s_g	s_r/%	K_s
2	0,10								
3	0,25								
4	0,50								
5	1,00								
6	2,50								

Figure 38-3 Feuille de calcul pour la décomposition des variances et le calcul de la constante d'échantillonnage.

TABLEAU 38-1

Écarts-types sur la masse et le volume

Masse nominale/g	Volume de solution/mL	s_{masse}/g	s_{volume}/mL
0,10	10	0,0001	0,02
0,25	25	0,0001	0,03
0,50	50	0,0001	0,05
1,00	100	0,001	0,08
2,50	250	0,001	0,12

Le calcul final de la variance d'échantillonnage s'effectue en soustrayant les variances dues à la préparation de l'échantillon et à la mesure finale de la variance globale. En prenant la racine carrée, on obtient l'écart-type (note 2). Enfin, la constante d'échantillonnage s'obtient en multipliant l'écart-type relatif (s_r) en % par la masse moyenne de l'échantillon (voir équation 8-7).

Notes

1. Les inconnus doivent contenir de 0,40 à 0,64 g de KH_2PO_4 solide et environ 80 g de NaCl solide.
2. L'écart-type d'échantillonnage est généralement la composante la plus importante de la variance globale.

38B MÉTHODES D'ANALYSE GRAVIMÉTRIQUE

Les caractéristiques essentielles, les calculs et les applications d'analyses gravimétriques sont présentés dans le chapitre 12.

38B-1 Dosage gravimétrique du chlorure dans un échantillon soluble

Discussion

Le chlorure présent dans un sel soluble peut être dosé par précipitation sous forme de chlorure d'argent :

$$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl(s)$$

Le précipité est recueilli dans un creuset filtrant taré, puis lavé, et sa masse est déterminée après qu'il ait été séché à poids constant à 110°C.

La solution contenant l'échantillon est maintenue légèrement acide pendant toute la précipitation afin d'éliminer les possibilités d'interférence avec les anions d'acides faibles (tels que CO_3^{2-}) qui forment des sels d'argent très peu solubles en milieu neutre. Il faut un léger excès d'ion argent pour diminuer la solubilité du chlorure d'argent, mais on évite un trop grand excès pour minimiser la coprécipitation du nitrate d'argent.

Le chlorure d'argent précipite d'abord sous forme colloïdale et est ensuite coagulé à chaud. L'acide nitrique et le faible excès de nitrate d'argent favorisent la coagulation en augmentant la force ionique de la solution. L'addition d'acide nitrique dans la solution de lavage maintient cette force ionique et évite le risque de peptisation pendant l'étape de lavage ; l'acide se décompose ensuite en produits volatils lors du séchage du précipité. Voir paragraphe 12A-2 pour plus d'informations concernant les propriétés et le traitement des précipités colloïdaux.

Tout comme les autres halogénures d'argent, le chlorure d'argent finement divisé peut subir une photodécomposition :

$$2AgCl(s) \xrightarrow{h\nu} 2Ag(s) + Cl_2(g)$$

L'argent métallique produit par cette réaction colore progressivement le précipité en violet. En principe, cette réaction conduit à des résultats par défaut pour l'ion chlorure. Toutefois, cet effet est pratiquement négligeable à condition d'éviter toute exposition directe et prolongée du précipité à la lumière solaire.

Si la photodécomposition du chlorure d'argent se produit avant la filtration, la réaction supplémentaire

$$3Cl_2(aq) + 3H_2O + 5Ag^+ \rightarrow 5AgCl(s) + ClO_3^- + 6H^+$$

a également tendance à fausser les résultats.

Dans les conditions habituelles, une légère photodécomposition du chlorure d'argent est inévitable. Il est conseillé de minimiser autant que possible l'exposition du précipité à des sources intenses de lumière.

En raison du prix élevé du nitrate d'argent, tout réactif inutilisé doit être récupéré dans un flacon collecteur approprié ; le précipité de chlorure d'argent doit également être récupéré après l'analyse.[3]

MODE OPÉRATOIRE

Nettoyez trois creusets filtrants en verre fritté ou en porcelaine en y mettant 5 mL de HNO_3 concentré pendant 5 min. Utilisez le vide (voir figure 2-16) pour aspirer l'acide à travers le filtre. Rincez trois fois chaque creuset à l'eau de ville et déconnectez le vide. Ensuite, ajoutez environ 5 mL de NH_3 6 M et attendez 5 min avant de l'aspirer à travers le filtre. Enfin, rincez six à huit fois chaque creuset à l'eau distillée ou désionisée. Marquez chaque creuset. Séchez les creusets à poids constant par chauffage à 110°C pendant que vous effectuez d'autres étapes de l'analyse. Le premier séchage doit durer au moins 1 h ; les séchages suivants peuvent être un peu plus courts (30 à 40 min). Cette procédure de chauffage et de séchage doit être répétée jusqu'à ce que la masse reste constante à ± 0,2 ou 0,3 mg.

ATTENTION : l'acide nitrique concentré est extrêmement corrosif. En cas de contact avec la peau, il faut le laver immédiatement à grande eau.

N'oubliez pas de marquer vos béchers et vos creusets.

Transférez l'échantillon inconnu dans un pèse-filtre et séchez-le à 110°C (voir figure 2-9) pendant 1 à 2 h ; laissez refroidir le tout jusqu'à la température ambiante dans un dessiccateur. Pesez par différence (à ± 0,1 mg) les diverses prises individuelles et transférez-les dans des béchers de 400 mL (note 1). Dissolvez chaque prise dans environ 100 mL d'eau distillée auxquels on a ajouté 2 à 3 mL de HNO_3 6 M.

Lentement et sous vive agitation, ajoutez du $AgNO_3$ 0,2 M à chaque prise jusqu'à ce que AgCl coagule (notes 2 et 3), puis ajoutez un excès de 3 à 5 mL. Amenez presque à ébullition et faites mûrir le précipité pendant environ 10 min. Ajoutez quelques gouttes de $AgNO_3$ pour contrôler si la précipitation est totale. S'il se forme encore du précipité, ajoutez environ 3 mL de $AgNO_3$, faites mûrir et contrôlez à nouveau si la précipitation est totale. Versez le nitrate d'argent inutilisé dans un flacon de récupération (et *non* dans

Le **mûrissement** consiste à maintenir un précipité à chaud et sans agitation dans sa **solution mère**, c'est-à-dire dans la solution où il a été formé.

[3] L'argent peut être récupéré à partir du chlorure d'argent et des surplus de réactif par réduction par l'aide d'acide ascorbique ; voir J. W. Hill et L. Bellows, *J. Chem. Educ.*, **1986**, *63*(4), 357, **DOI** 10.1021/ed063p357 ; pour le récupérer (sous forme de $AgNO_3$) sur base d'échange d'ions, voir également J. P. Rawat et S. Iqbal M. Kamoonpuri, *J. Chem. Educ*, **1986**, *63*(4), 537, **DOI** 10.1021/ed063p537. À propos du danger que peut présenter la récupération du nitrate d'argent, voir D. D. Perrin, W. L. F. Armarego et D. R. Perrin, *Chem. Int.*, **1987**, *9*(1), 3.

son flacon de départ). Couvrez les béchers et entreposez-les à l'obscurité pendant au moins 2 h (ou mieux jusqu'à la séance de laboratoire suivante).

Lisez les instructions relatives à la filtration dans le paragraphe 2F. Décantez les liquides surnageants sur les creusets filtrants tarés. Lavez plusieurs fois les précipités (pendant qu'ils sont encore dans leur bécher) à l'aide d'une solution contenant 2 à 5 mL de HNO_3 6 M par litre d'eau distillée ; décantez ces eaux de lavage sur les filtres. Transvasez quantitativement AgCl des béchers dans les creusets individuels à l'aide de petits jets de solution de lavage ; utilisez un racloir en caoutchouc pour décoller les particules adhérant aux parois des béchers. Continuez le lavage jusqu'à ce que les filtrats soient pratiquement exempts d'ions Ag^+ (note 4).

Séchez les précipités à 110°C pendant au moins 1 h. Placez les creusets dans un dessiccateur pendant qu'ils refroidissent. Pesez les creusets et leur contenu. Répétez le cycle de chauffage, refroidissement et pesée jusqu'à ce que deux pesées successives ne diffèrent pas de plus de 0,2 mg. Calculez le pourcentage de Cl^- dans l'échantillon.

À la fin de l'analyse, recueillez les précipités en tapotant légèrement les creusets sur une feuille de papier glacé et transférez-les dans le flacon de collecte des déchets d'argent. Éliminez les dernières traces de AgCl en remplissant les creusets avec NH_3 6 M et laissez-les reposer.

Notes

1. Consultez l'assistant pour connaître la taille de l'échantillon à utiliser.
2. Déterminez la quantité approximative de $AgNO_3$ nécessaire en calculant ce qui serait requis si l'échantillon était du NaCl pur.
3. Utilisez un agitateur différent pour chaque prise et laissez-le dans son bécher pendant toute l'analyse.
4. Pour contrôler l'absence de Ag^+ dans les eaux de lavage, recueillez-en une petite quantité dans un tube à essai et ajoutez quelques gouttes de HCl dilué. Le lavage est terminé lorsqu'il n'apparaît plus aucun trouble.

38B-2 Dosage gravimétrique de l'étain dans le laiton

Discussion

Les laitons sont des alliages très importants. En général, ils sont principalement constitués de cuivre, avec des quantités plus faibles de plomb, de zinc, d'étain et éventuellement d'autres éléments. Lors du traitement d'un laiton par l'acide nitrique, il se forme de l'acide métastannique $H_2SnO_3 \cdot xH_2O$ très peu soluble ; tous les autres constituants sont dissous. Le solide est filtré, lavé et calciné pour former SnO_2.

Le dosage gravimétrique de l'étain permet d'acquérir de l'expérience dans l'utilisation des papiers filtres sans cendres et s'effectue souvent en même temps qu'une analyse plus complète d'un échantillon de laiton.

MODE OPÉRATOIRE

Marquez trois creusets en porcelaine et leurs couvercles. Pendant les temps d'attente de l'expérience, amenez-les à poids constant par calcination à 900°C dans un four à moufle.

Ne séchez pas l'échantillon. Si on vous le recommande, rincez-le avec de l'acétone pour éliminer toute trace de graisse. Pesez (à ± 0,1 mg) des prises d'environ 1 g et transférez-les dans des béchers de 250 mL. Couvrez chaque bécher d'un verre de montre. *Placez les béchers sous la hotte* et ajoutez prudemment un mélange contenant environ 15 mL de HNO_3 concentré et 10 mL de H_2O. Laissez digérer au moins 30 min ; ajoutez

encore du HNO_3 si nécessaire. Rincez les verres de montre, puis faites évaporer les solutions jusqu'à environ 5 mL, mais pas à sec (note 1).

Ajoutez environ 5 mL de HNO_3 3 M, 25 mL d'eau distillée et un quart de tablette de pulpe de papier filtre à chaque prise ; chauffez sans faire bouillir pendant environ 45 min. Recueillez le précipité de $H_2SnO_3 \cdot xH_2O$ sur des papiers filtres de faible porosité (voir paragraphe 2F-3 et notes 2 et 3). Utilisez de petits volumes de HNO_3 0,3 M chaud pour enlever les dernières traces de cuivre du précipité. Contrôlez la fin du lavage en déposant une goutte de $NH_3(aq)$ sur le précipité : si le précipité devient bleu, continuez le lavage.

Enlevez les papiers filtres et leur contenu des entonnoirs, pliez-les et mettez-les dans les creusets qui ont été amenés à poids constant avec leurs couvercles (voir figure 2-14). Réduisez le papier filtre en cendre à la plus basse température possible. L'air doit pouvoir circuler librement pendant la carbonisation (voir paragraphe 2F-3 et figure 2-15). Augmentez progressivement la température jusqu'à élimination complète du carbone. Amenez ensuite les creusets couverts et leur contenu à poids constant dans un four à 900°C (note 4).

Calculez le pourcentage d'étain dans l'échantillon.

Notes

1. Il est souvent long et difficile de redissoudre les constituants solubles d'un résidu après une évaporation à sec.
2. L'étape de filtration peut être très longue et ne peut être interrompue.
3. Si les teneurs en plomb et en cuivre de l'échantillon doivent être déterminées par électroanalyse (voir paragraphe 38K-1), recueillez les filtrats dans des béchers de forme haute. Le volume final doit être d'environ 125 mL ; évaporez jusqu'à ce volume si nécessaire. Si l'analyse ne porte que sur l'étain, le volume des eaux de lavage est sans importance.
4. Une réduction partielle de SnO_2 peut donner au précipité calciné une couleur grisâtre. Dans ce cas, ajoutez une goutte d'acide nitrique, évaporez prudemment et calcinez à nouveau.

38B-3 Dosage gravimétrique du nickel dans l'acier

Discussion

Le nickel présent dans un échantillon d'acier peut être précipité en milieu légèrement alcalin par une solution alcoolique de diméthylglyoxime (voir paragraphe 12C-3). L'interférence du fer(III) est éliminée en le masquant par l'acide tartrique. Le produit est débarrassé de son humidité par séchage à 110°C.

Le fer(III) forme un complexe extrêmement stable avec l'ion tartrate, ce qui évite qu'il ne précipite sous forme de $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$ dans les solutions légèrement alcalines.

Le caractère floconneux du précipité limite la masse de nickel qui peut être traitée commodément, et donc celle de l'échantillon. Il faut aussi soigneusement contrôler l'excès de diméthylglyoxime alcoolique. S'il est trop élevé, la concentration en alcool devient suffisante pour dissoudre des quantités appréciables de précipité, ce qui conduit à des résultats par défaut. Par contre, si la concentration en alcool est trop faible, une partie du réactif peut précipiter, ce qui entraîne une erreur par excès.

PRÉPARATION DES SOLUTIONS

1. *Diméthylglyoxime 1% (m/v).* Dissolvez 10 g de diméthylglyoxime dans 1 L d'éthanol. (Cette solution suffit pour environ 50 précipitations).
2. *Acide tartrique 15% (m/v).* Dissolvez 225 g d'acide tartrique dans assez d'eau pour obtenir 1500 mL de solution. Filtrez avant l'emploi si la solution n'est pas limpide. (Cette solution suffit pour environ 50 précipitations).

MODE OPÉRATOIRE

Nettoyez et marquez trois creusets en verre fritté de porosité moyenne (note 1) ; amenez-les à poids constant par séchage à 110°C pendant au moins 1 h.

Pesez (à ± 0,1 mg) des prises contenant 30 à 35 mg de nickel et transférez-les dans des béchers de 400 mL (note 2). Sous la hotte, dissolvez chaque prise dans environ 50 mL de HCl 6 M en chauffant légèrement. Ajoutez prudemment environ 15 mL de HNO_3 6 M et faites bouillir doucement pour chasser tous les oxydes d'azote éventuellement produits. Diluez à environ 200 mL et amenez à l'ébullition. Ajoutez environ 30 mL d'acide tartrique à 15% et assez de NH_3(aq) concentré pour qu'une légère odeur ammoniacale soit décelable dans les vapeurs surmontant la solution (note 3) ; ensuite, ajoutez encore 1 à 2 mL de NH_3(aq). Si la solution n'est pas limpide à ce moment, procédez suivant la note 4. Acidifiez la solution par HCl (disparition de l'odeur de NH_3), chauffez jusqu'à 60 à 80°C, et ajoutez environ 20 mL de solution de diméthylglyoxime à 1%. En agitant bien, ajoutez du NH_3 6 M jusqu'à ce qu'il y en ait un léger excès (faible odeur de NH_3), plus 1 à 2 mL supplémentaires. Faites mûrir le précipité pendant 30 à 60 min, laissez refroidir pendant 1 h au moins et filtrez.

Lavez le solide à l'eau jusqu'à disparition de Cl^- des eaux de lavage (note 5). Amenez le creuset et son contenu à poids constant à 110°C. Calculez le pourcentage de nickel dans l'échantillon. Le précipité sec a pour composition $Ni(C_4H_7O_2N_2)_2$ (288,92 g/mol).

Notes

1. Dans ce dosage, on peut remplacer les creusets en verre fritté par des creusets filtrants en porcelaine de porosité moyenne ou des creusets de Gooch munis de disques en verre.
2. Utilisez un agitateur différent pour chaque prise et laissez-le dans son bécher.
3. Il est facile de mettre en évidence la présence ou l'absence d'un excès de NH_3 par l'odorat ; agitez la main pour chasser les vapeurs vers votre nez.
4. Si du $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$ se forme lors de l'addition de NH_3, acidifiez la solution avec HCl, ajoutez un peu plus d'acide tartrique et neutralisez à nouveau. Vous pouvez également éliminer le solide par filtration. Il est nécessaire de laver minutieusement ce précipité avec une solution chaude de NH_3/NH_4Cl et d'ajouter les eaux de lavage à la solution de l'échantillon.
5. Contrôlez la présence de Cl^- en recueillant une petite fraction des eaux de lavage dans un tube à essais, en acidifiant par HNO_3 et en ajoutant une ou deux gouttes de $AgNO_3$ 0,1 M. Le lavage est terminé lorsque aucun trouble n'apparaît.

38C TITRAGES ACIDO-BASIQUES

Discussion

Les titrages acido-basiques s'effectuent à l'aide de solutions étalons d'acides forts ou de bases fortes. Bien qu'une seule solution (d'acide ou de base) soit suffisante pour titrer un type d'analyte donné, il est commode de disposer de solutions étalons d'acide et de base au cas où un titrage en retour serait nécessaire afin de situer plus exactement le point de fin de titrage. La concentration d'une solution s'obtient par titrage à l'aide d'un étalon primaire ; la concentration de l'autre solution est alors déterminée à partir du rapport acide/base (c'est-à-dire le volume d'acide nécessaire pour neutraliser 1,000 mL de la base).

38C-1 Effet du dioxyde de carbone atmosphérique sur les titrages acido-basiques

L'eau en équilibre avec l'atmosphère a une concentration en acide carbonique d'environ $1 \cdot 10^{-5}$ M en raison de l'équilibre

$$CO_2(g) + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3(aq)$$

À ce niveau de concentration, la quantité de base 0,1 M consommée par l'acide carbonique dans un titrage est négligeable. Cependant, si les solutions sont plus diluées (< 0,05 M), l'eau utilisée pour dissoudre l'analyte et préparer les réactifs doit être brièvement portée à l'ébullition afin d'en éliminer le gaz carbonique.

Si elle a été purifiée par distillation plutôt que par désionisation, l'eau est souvent sursaturée en dioxyde de carbone et peut en contenir suffisamment pour affecter le résultat des analyses.[4] Les instructions suivantes sont basées sur l'hypothèse que la quantité de dioxyde de carbone dans l'eau peut être négligée sans risque d'erreur significative. Pour une discussion plus approfondie des effets du dioxyde de carbone sur les titrages acido-basiques, voir le paragraphe 16A-3.

38C-2 Préparation de solutions d'indicateurs pour les titrages acido-basiques

Discussion

La théorie des indicateurs acido-basiques est présentée dans le paragraphe 14A-2. Il existe une série d'indicateurs qui couvrent tout le domaine des pH compris entre 1 et 13.[5] Les instructions suivantes permettent de préparer des solutions d'indicateurs qui conviennent pour la plupart des titrages acido-basiques.

MODE OPÉRATOIRE

Les solutions d'indicateurs contiennent entre 0,5 g et 1,0 g d'indicateur par litre. (Un litre d'indicateur suffit pour des centaines de titrages).

1. *Vert de bromocrésol.* Dissolvez le sel de sodium dans l'eau distillée.
2. *Phénolphtaléine, thymolphtaléine.* Dissolvez l'indicateur solide dans une solution constituée de 800 mL d'éthanol et 200 mL d'eau distillée ou désionisée.

38C-3 Préparation de solutions diluées d'acide chlorhydrique

Discussion

Préparation et étalonnage des acides sont exposés dans les paragraphes 16A-1 et 16A-2.

[4] L'eau qui doit être utilisée pour des titrages acido-basiques peut être testée en ajoutant 5 gouttes de phénolphtaléine à un volume de 500 mL. Moins de 0,2 à 0,3 mL de OH^- 0,1 mol/L devraient suffire à faire apparaître la première coloration rose de l'indicateur. Si un volume plus grand est nécessaire, il faut faire bouillir l'eau et la laisser refroidir avant de l'utiliser pour préparer les solutions étalons ou dissoudre les échantillons.

[5] Voir, par exemple, J. A. Dean, dans *Analytical Chemistry Handbook*, New York : McGraw-Hill, 1995, p. 3.31–3.33.

MODE OPÉRATOIRE

Pour préparer une solution 0,1 M, ajoutez environ 8 mL de HCl concentré à environ 1 L d'eau distillée (note). Mélangez soigneusement et conservez dans un flacon en verre bouché.

Note

Il est conseillé d'éliminer CO_2 de l'eau par une ébullition préliminaire si l'on doit préparer des solutions très diluées (< 0,05 M).

38C-4 Préparation de solutions décarbonatées d'hydroxyde de sodium

Discussion

Voir les paragraphes 16A-3 et 16A-4 pour les indications relatives à la préparation et l'étalonnage des bases.

Les solutions étalons de bases sont raisonnablement stables tant qu'elles ne sont pas mises en contact avec l'atmosphère. La figure 38-4 représente un dispositif qui empêche l'absorption du dioxyde de carbone atmosphérique pendant le stockage et lors des prélèvements de solution. L'air qui entre dans le récipient passe sur un solide absorbant de CO_2, tel que de la chaux sodée ou de l'Ascarite II.[6] La contamination qui se produit lorsque la solution est transférée de ce flacon à la burette est généralement négligeable.

Au lieu du système de stockage de la figure 38-4, on peut utiliser un simple flacon en polyéthylène bouché hermétiquement qui offre usuellement une protection à court terme suffisante contre l'absorption du dioxyde de carbone atmosphérique. Avant d'être bouché, le flacon est comprimé afin de minimiser le volume d'air intérieur. Il faut prendre soin de garder le flacon fermé, sauf pendant les brèves périodes de remplissage de la burette. Les solutions d'hydroxyde de sodium finissent par rendre cassants les flacons en polyéthylène.

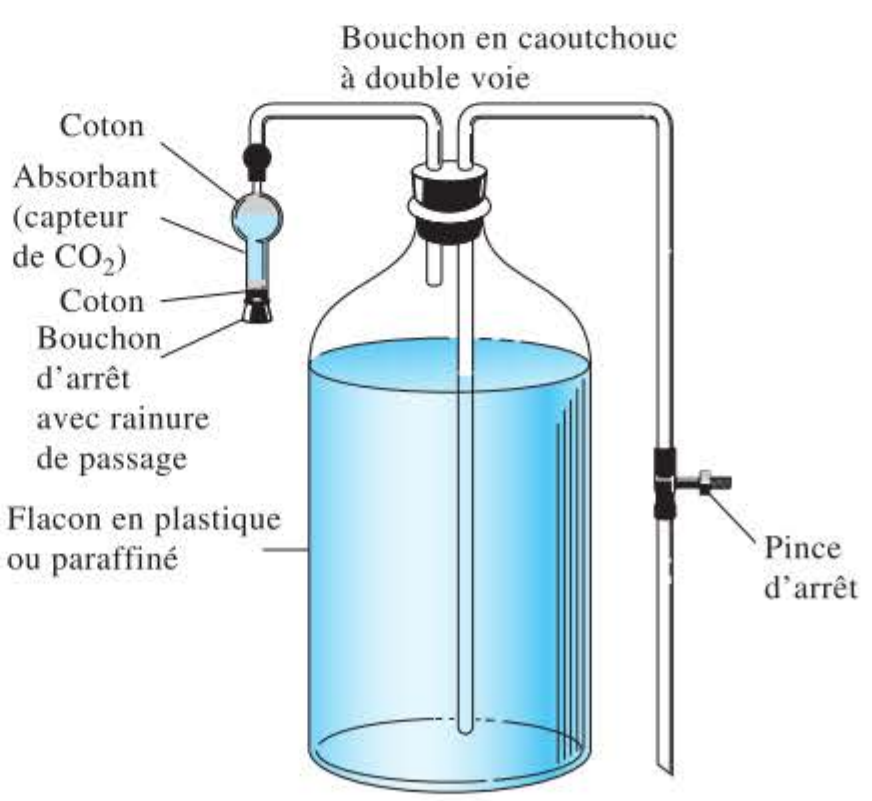


Figure 38-4 Dispositif de stockage de solutions étalons de bases.

[6] Thomas Scientific, Swedesboro, NJ. Ascarite II est constitué d'hydroxyde de sodium déposé sur une structure silicatée non fibreuse.

La concentration des solutions d'hydroxyde de sodium diminue lentement (de 0,1 à 0,3% par semaine) lorsqu'elles sont conservées dans des flacons en verre. Cette perte d'activité est due à la réaction de la base avec le verre qui forme des silicates de sodium. C'est pourquoi les solutions étalons de bases ne peuvent pas être conservées pendant des périodes prolongées (plus de 1 ou 2 semaines) dans des récipients en verre. En outre, les bases ne doivent jamais être conservées dans des flacons munis de bouchons en verre car la réaction entre la base et les parois du bouchon peut entraîner son blocage à bref délai. Enfin, pour éviter le même type de blocage, les burettes munies de robinets en verre doivent être rapidement vidées et soigneusement rincées à l'eau après l'utilisation de solutions de bases étalons. Cette difficulté ne se présente pas si les burettes sont équipées de robinets en téflon.

Les solutions de bases devraient être conservées dans des flacons en polyéthylène plutôt qu'en verre à cause de leur réaction avec le verre. Ces solutions ne doivent jamais être conservées dans des flacons munis de bouchons en verre ; après quelque temps, il devient souvent impossible de desceller le bouchon.

MODE OPÉRATOIRE

Si l'assistant vous le demande, préparez un flacon de conservation avec tube protecteur (voir figure 38-4). Transvasez 1 L d'eau distillée dans le flacon de conservation (voir la note du paragraphe 38C-3). Décantez 4 à 5 mL de NaOH à 50% dans un petit récipient (note 2), ajoutez-le à l'eau et *mélangez soigneusement. Soyez extrêmement prudents en manipulant NaOH à 50%,* qui est extrêmement corrosif. Si ce réactif entre en contact avec la peau, douchez *immédiatement* la surface atteinte avec de *grandes* quantités d'eau.

Évitez tout contact inutile de la solution avec l'atmosphère.

Notes

1. Une solution de base à utiliser endéans les deux semaines peut se conserver dans un flacon en polyéthylène soigneusement bouché. Après chaque prélèvement, pressez le flacon en le rebouchant afin de minimiser le volume d'air au-dessus du réactif. Notez que le flacon devient cassant après usage intensif avec des bases.
2. Assurez-vous que toutes les particules solides de Na_2CO_3 dans la solution de NaOH à 50% ont bien sédimenté et que le liquide décanté est parfaitement limpide. Si nécessaire, filtrez à travers un disque en verre dans un creuset de Gooch ; recueillez le filtrat limpide dans un tube à essai placé dans la fiole du filtre.

38C-5 Détermination du rapport acide/base

Discussion

Après la préparation des solutions d'acide et de base, il est utile d'établir leur rapport volumétrique. En connaissant ce rapport et la concentration d'une des solutions, on peut calculer la molarité de l'autre.

MODE OPÉRATOIRE

Les instructions de mise en service d'une burette sont données dans les paragraphes 2G-4 et 2G-6 ; consultez-les si nécessaire. Coiffez la burette qui contient la solution de NaOH avec un tube à essai ou un petit bécher afin de minimiser le contact entre la solution et l'atmosphère.

Notez les volumes de départ de l'acide et de la base dans les burettes à ± 0,01 mL. *N'essayez pas d'ajuster le niveau initial à zéro*. Délivrez 35 à 40 mL d'acide dans une fiole conique de 250 mL. Touchez de la pointe de la burette la paroi intérieure de la fiole et rincez avec un peu d'eau distillée. Ajoutez 2 gouttes de phénolphtaléine (note 1), puis assez de base pour que la solution soit franchement colorée en rose. Ajoutez l'acide

goutte à goutte pour décolorer la solution, et rincez à nouveau les parois de la fiole. Ajoutez prudemment la base jusqu'à ce que la solution redevienne légèrement rose, coloration qui doit persister pendant au moins 30 s (notes 2 et 3). Notez les volumes finaux des burettes (à ± 0,01 mL). Répétez le titrage. Calculez le rapport volumétrique acide/base. Les rapports des différents essais doivent concorder à ± 1 à 2‰. Si nécessaire, effectuez des titrages supplémentaires pour atteindre cette précision.

Notes

1. Le rapport volumétrique peut également être déterminé à l'aide d'un indicateur à zone de virage acide, tel que le vert de bromocrésol. Si le NaOH est contaminé par du carbonate, le rapport obtenu à l'aide de cet indicateur sera significativement différent de la valeur obtenue avec la phénolphtaléine. En général, le rapport acide/base doit être évalué avec l'indicateur qui sera utilisé dans les titrages suivants.
2. On peut former des fractions de gouttes à la pointe de la burette, les transférer à la paroi de la fiole et les rincer à l'aide d'une petite quantité d'eau.
3. La couleur du point de fin de titrage de la phénolphtaléine s'estompe au fur et à mesure de l'absorption du CO_2 atmosphérique.

38C-6 Étalonnage de l'acide chlorhydrique par le carbonate de sodium

Discussion

Voir le paragraphe 16A-2.

MODE OPÉRATOIRE

Séchez du Na_2CO_3 de qualité étalon primaire pendant 2 h à 110°C (voir figure 2-9) et laissez-le refroidir dans un dessiccateur. Pesez des prises individuelles de 0,20 à 0,25 g (à ± 0,1 mg), transférez-les dans des fioles coniques de 250 mL et dissolvez-les chacune dans environ 50 mL d'eau distillée. Ajoutez 3 gouttes de vert de bromocrésol et titrez par HCl jusqu'à ce que la solution commence à virer du bleu au vert. Faites bouillir la solution pendant 2 à 3 min, ramenez à la température ambiante (note 1) et terminez le titrage (note 2).

Déterminez la correction d'indicateur en titrant environ 100 mL de NaCl 0,05 M en présence de 3 gouttes d'indicateur. Faites bouillir pendant quelques instants, laissez refroidir et terminez le titrage. Soustrayez le volume utilisé pour le blanc du volume de titrage. Calculez la concentration de la solution en HCl.

Notes

1. La couleur de l'indicateur doit passer du vert au bleu lorsque le CO_2 est éliminé par chauffage. Si la couleur ne change pas, c'est qu'on a ajouté trop d'acide. Cet excès peut être titré en retour à l'aide d'une base dont le rapport acide/base est connu ; sinon, l'échantillon doit être rejeté.
2. On peut également effectuer un titrage en retour avec la base pour déterminer le point de fin de titrage avec une plus grande certitude.

38C-7 Étalonnage de l'hydroxyde de sodium par l'hydrogénophtalate de potassium

Discussion

Voir le paragraphe 16A-4.

MODE OPÉRATOIRE

Séchez de l'hydrogénophtalate de potassium (KHP) de qualité étalon primaire pendant ± 2 h à 110°C (voir figure 2-9) et laissez-le refroidir dans un dessiccateur. Pesez des prises individuelles de 0,7 à 0,8 g (à ± 0,1 mg), transférez-les dans des fioles coniques de 250 mL et dissolvez-les chacune dans 50 à 75 mL d'eau distillée. Ajoutez 2 gouttes de phénolphtaléine ; titrez avec la base jusqu'à ce que la couleur rose de l'indicateur persiste 30 s (note). Calculez la concentration de la solution de NaOH.

Note

On peut effectuer un titrage en retour à l'aide d'un acide afin de déterminer le point de fin de titrage avec plus de précision. À l'aide du volume utilisé lors de ce titrage et du rapport acide/base, calculez le volume net de base utilisé pour l'étalonnage.

38C-8 Dosage de l'hydrogénophtalate de potassium dans un échantillon impur

Discussion

L'inconnu est un mélange de KHP et d'un sel neutre. Cette analyse peut être menée parallèlement à l'étalonnage de la base.

MODE OPÉRATOIRE

Consultez l'assistant pour connaître la masse d'échantillon à utiliser. Suivez ensuite les instructions du paragraphe 38C-7.

38C-9 Détermination de la teneur en acide des vinaigres et des vins

Discussion

L'acidité totale d'un vinaigre ou d'un vin se détermine facilement par titrage à l'aide d'une base étalon. On a l'habitude d'exprimer l'acidité du vinaigre en termes d'acide acétique, son principal constituant acide, bien que d'autres acides soient également présents. De même, l'acidité d'un vin s'exprime en pourcentage d'acide tartrique malgré la présence d'autres acides dans l'échantillon. La plupart des vinaigres contiennent environ 5% d'acide (*m/v*) exprimé en acide acétique ; les vins contiennent habituellement un peu moins de 1% d'acide (*m/v*) exprimé en acide tartrique.

MODE OPÉRATOIRE

1. *Si l'inconnu est un vinaigre* (note 1), prélevez 25,00 mL à la pipette et portez la prise à 250 mL à l'aide d'eau distillée dans une fiole jaugée. Mélangez soigneusement, prélevez à la pipette des prises de 50,00 mL et transvasez-les dans des fioles coniques de 250 mL. Ajoutez environ 50 mL d'eau et 2 gouttes de phénolphtaléine (note 2) à chaque fiole et titrez par NaOH étalon 0,1 M jusqu'à la première couleur rose persistante (≈ 30 s).

   Calculez l'acidité du vinaigre en pourcentage (*m/v*) de CH_3COOH (60,053 g/mol).

2. *Si l'inconnu est un vin,* prélevez des prises de 50,00 mL à la pipette et transvasez-les dans des fioles coniques de 250 mL, ajoutez environ 50 mL d'eau distillée et 2 gouttes de phénolphtaléine (note 2) et titrez jusqu'à la première couleur rose persistante (≈ 30 s).

   Exprimez l'acidité de l'échantillon en pourcentage (*m/v*) d'acide tartrique $C_2H_4O_2$ $(COOH)_2$ (150,09 g/mol) (note 3).

Notes

1. L'acidité du vinaigre en bouteille a tendance à diminuer lorsqu'il est en contact avec l'air. Il est recommandé de conserver les échantillons dans des flacons individuels bien bouchés.
2. Si l'échantillon est coloré, il faut augmenter la quantité d'indicateur pour permettre la détection du changement de couleur.
3. L'acide tartrique a deux fonctions acides qui sont toutes deux titrées au point de fin de titrage de la phénolphtaléine.

38C-10 Dosage du carbonate de sodium dans un échantillon impur

Discussion

Le titrage du carbonate de sodium est discuté dans le paragraphe 16A-2 en relation avec son utilisation comme étalon primaire ; les mêmes considérations s'appliquent au dosage du carbonate dans un inconnu qui ne contient pas de contaminants interférents.

MODE OPÉRATOIRE

Séchez l'inconnu à 110°C pendant 2 h, et ensuite laissez-le refroidir dans un dessiccateur. Consultez l'assistant pour connaître la quantité adéquate de prise d'échantillon. Suivez ensuite les instructions du paragraphe 38C-6.

Calculez le pourcentage de Na_2CO_3 dans l'échantillon.

38C-11 Dosage de l'azote aminé par la méthode de Kjeldahl

Discussion

Ces directives s'appliquent au dosage de Kjeldahl des protéines dans des matériaux tels que la farine de viande, la farine de blé, les pâtes alimentaires, les céréales et la nourriture pour animaux. Une simple modification permet l'analyse de substances qui contiennent des formes d'azote plus oxydées.[7]

Dans la méthode de Kjeldahl (voir paragraphe 16B-1), la digestion de l'échantillon organique s'effectue dans l'acide sulfurique concentré et chaud, qui transforme l'azote aminé en sulfate d'ammonium. Après refroidissement, l'acide sulfurique est neutralisé par l'addition d'un excès d'hydroxyde de sodium concentré. L'ammoniac libéré par ce traitement est ensuite distillé, recueilli dans un excès connu d'une solution étalon d'acide, et l'excès est dosé par titrage en retour par une base étalon.

La figure 38-5 représente l'équipement utilisé pour une distillation de Kjeldahl. Le récipient à long col qui est utilisé pour la digestion et la distillation est appelé un *ballon*

[7] Voir *Official Methods of Analysis*, Washington, DC : Association of Official Analytical Chemists, http://www.eoma.aoac.org/.

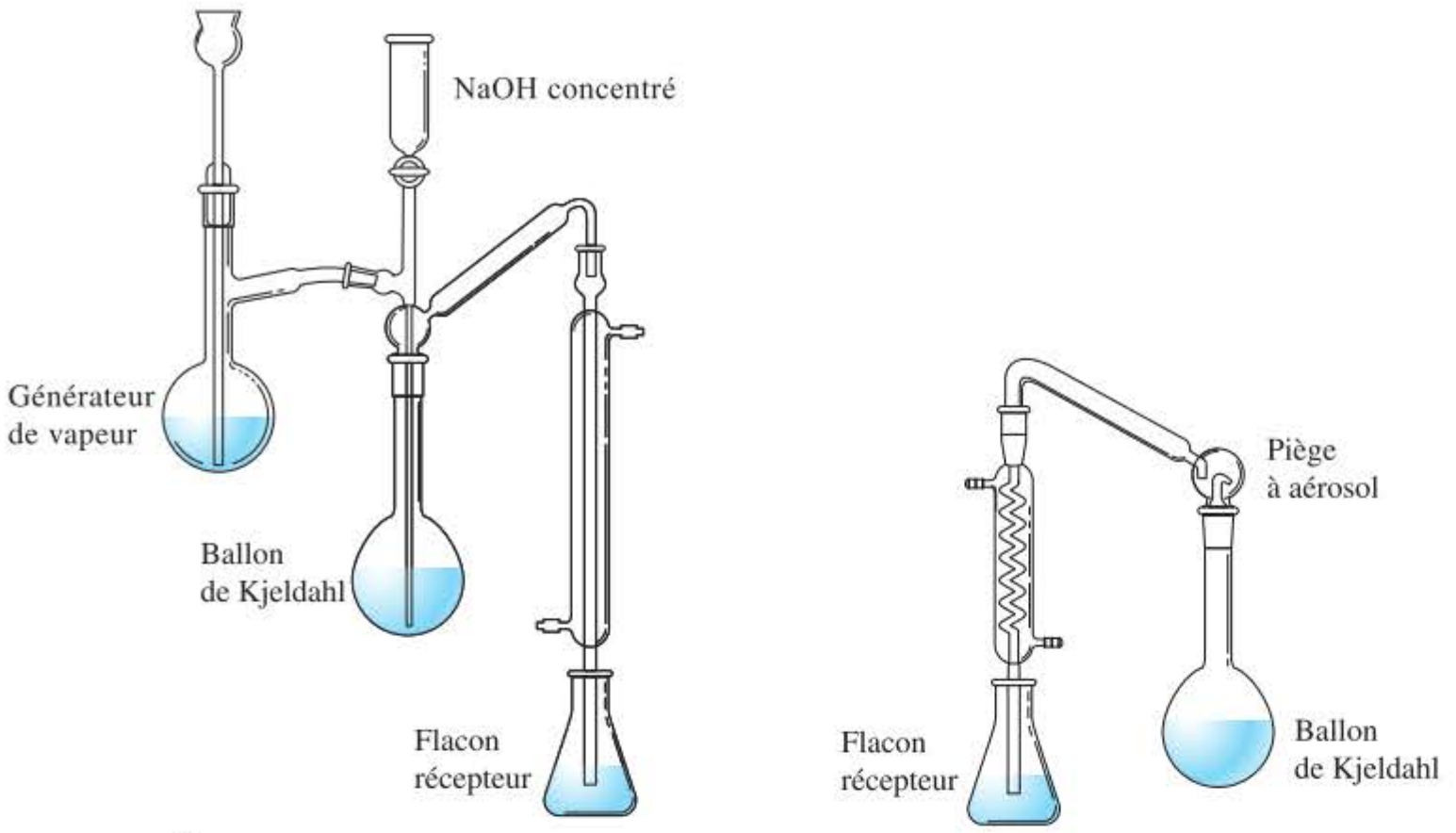


Figure 38-5 Appareil de distillation de Kjeldahl.

de Kjeldahl. Dans l'appareil de la figure 38-5a, la base est ajoutée lentement en ouvrant partiellement le robinet du réservoir de NaOH ; l'ammoniac libéré est ensuite entraîné à la vapeur dans le flacon récepteur.

Dans une variante de la méthode (figure 38-5b), on fait couler lentement le long de la paroi du ballon de Kjeldahl une solution dense et concentrée d'hydroxyde de sodium qui forme une seconde couche au fond du ballon. Ensuite, le ballon est rapidement connecté à un piège à aérosol et à un réfrigérant ordinaire avant que de l'ammoniac ne puisse s'échapper. C'est seulement alors qu'on mélange les deux couches en faisant tournoyer doucement le ballon.

Pour recueillir quantitativement l'ammoniac, il faut que l'extrémité du réfrigérant plonge dans le liquide du flacon récepteur pendant toute la durée de la distillation. Toutefois, cette extrémité doit être relevée avant d'arrêter le chauffage, sinon le liquide du récepteur serait aspiré dans l'appareil.

Deux méthodes sont couramment utilisées pour recueillir et doser l'ammoniac libéré par l'échantillon. Dans l'une, l'ammoniac est distillé dans un volume connu d'acide étalon. Après la fin de la distillation, l'excès d'acide est titré en retour par une base étalon. On doit utiliser un indicateur à zone de virage acide à cause de l'acidité des ions ammonium présents à l'équivalence. Dans l'autre méthode, qui ne nécessite qu'une seule solution étalon, l'ammoniac est recueilli dans un excès non mesuré d'acide borique qui fixe l'ammoniac par la réaction

$$H_3BO_3 + NH_3 \rightarrow NH_4^+ + H_2BO_3^-$$

L'ion dihydrogénoborate produit par la réaction est une base relativement forte qui peut être titrée par une solution étalon d'acide chlorhydrique.

$$H_2BO_3^- + H_3O^+ \rightarrow H_3BO_3 + H_2O$$

Au point d'équivalence, la solution contient de l'acide borique et des ions ammonium ; un indicateur à zone de virage acide (comme le vert de bromocrésol) doit donc être utilisé ici aussi.

MODE OPÉRATOIRE

Préparation des échantillons

Consultez l'assistant pour connaître la masse des prises. *Si l'échantillon est sous forme de poudre* (comme la farine de viande), pesez les prises sur des papiers filtres individuels de 9 cm (note 1). Repliez le papier autour de la prise et placez-le dans un ballon de Kjeldahl (le papier empêche les échantillons d'adhérer au col du ballon). *Si l'échantillon n'est pas en poudre* (céréales ou pâtes alimentaires), les prises peuvent être directement pesées par différence dans les ballons de Kjeldahl.

Ajoutez 25 mL de H_2SO_4 concentré, 10 g de K_2SO_4 en poudre et le catalyseur (note 2) à chaque flacon.

Digestion

Disposez les ballons en oblique sous hotte ou dans un endroit aéré. Amenez prudemment à l'ébullition. Interrompez brièvement le chauffage s'il se forme trop de mousse ; ne laissez jamais la mousse atteindre le col du ballon. Dès que la mousse ne se forme plus et que l'acide bout régulièrement, vous pouvez laisser les échantillons sans surveillance et préparer l'appareil de distillation. Poursuivez la digestion jusqu'à ce que la solution devienne incolore ou légèrement jaunâtre, soit 2 à 3 h pour certains matériaux. Si nécessaire, remplacez prudemment l'acide perdu par évaporation.

Lorsque la digestion est terminée, cessez de chauffer et laissez les ballons revenir à la température ambiante ; agitez-les si leur contenu montre des signes de solidification. Ajoutez prudemment 250 mL d'eau à chaque ballon et laissez à nouveau refroidir les solutions jusqu'à la température ambiante.

Distillation de l'ammoniac

Montez un appareil de distillation semblable à celui de la figure 38-5. Transférez à la pipette 50,00 mL d'une solution étalon de HCl 0,1 M dans le flacon récepteur (note 3). Fixez le flacon de manière à ce que l'extrémité du tube plonge sous la surface de l'acide étalon. Faites circuler l'eau dans le tube réfrigérant.

Inclinez le ballon de Kjeldahl et introduisez lentement environ 60 mL d'une solution de NaOH à 50% (*m/v*), en prenant soin de minimiser le mélange des solutions dans le ballon. *La solution caustique concentrée est extrêmement corrosive et doit être manipulée avec grand soin* (note 4). Ajoutez quelques granules de zinc (note 5) et un petit morceau de papier de tournesol. Connectez *immédiatement* le ballon de Kjeldahl au piège à aérosol. Mélangez prudemment le contenu en le faisant tourner doucement. Le papier de tournesol doit être bleu à la fin du mélange, ce qui indique que la solution est basique.

Amenez la solution à l'ébullition et distillez à vitesse constante jusqu'à ce qu'il ne reste plus que la moitié au tiers du volume initial. Contrôlez la vitesse de chauffage pour empêcher que le liquide du flacon récepteur ne soit aspiré dans le ballon de Kjeldahl. Lorsque la distillation est terminée, abaissez le flacon récepteur afin que l'extrémité du tube soit hors du liquide. Coupez le chauffage, déconnectez l'appareil et rincez l'intérieur du réfrigérant avec de petites quantités d'eau distillée en recueillant les eaux de lavage dans le flacon récepteur. Ajoutez 2 gouttes de vert de bromocrésol dans le flacon récepteur et titrez le HCl en excès par du NaOH étalon 0,1 M jusqu'au virage de l'indicateur.

Calculez les pourcentages d'azote et de protéine (note 6) dans l'échantillon.

Notes

1. Si l'on utilise du papier filtre pour emballer l'échantillon, il faut traiter un papier semblable dans une analyse à blanc. Si possible, n'utilisez pas du papier filtre lavé à l'acide, car il est souvent contaminé par des quantités mesurables d'ion NH_4^+.

2. Pour catalyser la digestion, on peut employer un cristal de $CuSO_4$, 0,1 g de sélénium ou 0,2 g de $CuSeO_3$. On peut éventuellement se passer de catalyseur.
3. Une variante de ce mode opératoire utilise environ 50 mL d'acide borique à 4% au lieu de la solution étalon de HCl dans le flacon récepteur. À la fin de la distillation, le borate d'ammonium produit est titré par une solution étalon de HCl 0,1 M en présence de 2 à 3 gouttes de vert de bromocrésol comme indicateur.
4. Si la solution d'hydroxyde de sodium entre en contact avec votre peau, lavez *immédiatement* la surface touchée à grande eau.
5. On ajoute des granules de zinc (10 à 20 mesh) afin de régulariser l'ébullition pendant la distillation ; le zinc réagit lentement avec la base en produisant de petites bulles d'hydrogène qui empêchent la surchauffe du liquide.
6. Le pourcentage en protéine dans l'échantillon est calculé en multipliant le pourcentage en azote par un facteur approprié : 5,70 pour les céréales, 6,25 pour les viandes et 6,38 pour les produits laitiers.

38D TITRAGES PAR PRÉCIPITATION

Comme on l'a indiqué dans le paragraphe 17B-2, la plupart des titrages par précipitation utilisent une solution de nitrate d'argent comme titrant. Les instructions suivantes se rapportent au titrage volumétrique de l'ion chlorure en présence d'un indicateur d'adsorption.

38D-1 Préparation d'une solution étalon de nitrate d'argent

MODE OPÉRATOIRE

Utilisez un trébuchet pour transférer dans un pèse-filtre la masse approximative de $AgNO_3$ (note 1). Séchez-le à 110°C pendant environ 1 h mais pas davantage (note 2) et ramenez-le à la température ambiante dans un dessiccateur. Pesez le pèse-filtre et son contenu (à ± 0,1 mg). Transvasez le $AgNO_3$ dans une fiole jaugée en utilisant un entonnoir à poudre. Fermez le pèse-filtre et repesez-le avec le solide qui y reste. Rincez soigneusement l'entonnoir. Dissolvez le $AgNO_3$, portez au trait avec de l'eau et homogénéisez la solution (note 3). Calculez la concentration molaire de la solution.

Notes

1. Consultez l'assistant pour connaître le volume et la concentration de $AgNO_3$ à préparer. La masse de $AgNO_3$ à prélever se détermine comme suit :

Concentration en ion argent/mol^{-1}	Masse approximative (/g) de $AgNO_3$ nécessaire pour préparer		
	1000 mL	500 mL	250 mL
0,10	16,9	8,5	4,2
0,05	8,5	4,2	2,1
0,02	3,4	1,8	1,0

2. Un chauffage prolongé entraîne la décomposition partielle de $AgNO_3$. Une coloration peut s'observer, même après seulement 1 h à 110°C ; l'effet de cette décomposition sur la pureté du réactif est généralement imperceptible.
3. Les solutions de nitrate d'argent en attente doivent être entreposées à l'obscurité.

38D-2 Dosage du chlorure par titrage en présence d'un indicateur d'adsorption

Discussion

Dans ce titrage, on utilise la dichlorofluorescéine comme indicateur d'adsorption anionique pour localiser le point de fin de titrage. En présence d'un léger excès de titrant, l'indicateur s'incorpore dans la couche de contre-ions qui entoure les particules de chlorure d'argent et confère une coloration rose au solide (page 413). Pour obtenir un virage satisfaisant, il faut maintenir les particules de chlorure d'argent à l'état colloïdal. On ajoute de la dextrine à la solution pour stabiliser le colloïde et empêcher sa coagulation.

PRÉPARATION DES SOLUTIONS

Dichlorofluorescéine (quantités pour plusieurs centaines de titrages). Dissolvez 0,2 g de dichlorofluorescéine dans une solution préparée en mélangeant 75 mL d'éthanol et 25 mL d'eau.

MODE OPÉRATOIRE

Séchez l'échantillon à 110°C pendant environ 1 h ; laissez-le revenir à la température ambiante dans un dessiccateur. Pesez des prises (à ± 0,1 mg) dans des fioles coniques individuelles, transférez-les et dissolvez-les dans des volumes adéquats d'eau distillée (note 1). À chaque solution, ajoutez 0,1 g de dextrine et 5 gouttes d'indicateur. Titrez (note 2) par $AgNO_3$ jusqu'à l'apparition de la couleur rose permanente du dichlorofluorescéinate d'argent. Calculez le pourcentage en Cl^- dans l'échantillon.

Notes

1. Utilisez des prises de 0,25 g si vous titrez avec $AgNO_3$ 0,1 M et d'environ la moitié avec $AgNO_3$ 0,05 M. Dissolvez les premières dans 200 mL d'eau distillée et les autres dans 100 mL. Avec $AgNO_3$ 0,02 M, pesez 0,4 g de l'échantillon, transférez-la dans une fiole jaugée de 500 mL et prélevez des prises de 50 mL pour les titrages.
2. AgCl colloïdal est sensible à la photodécomposition, surtout en présence de l'indicateur ; les essais de titrage à la lumière solaire directe sont voués à l'échec. Si la photodécomposition s'avère un problème, déterminez approximativement le point de fin de titrage par un titrage préliminaire rapide et utilisez cette information pour estimer les volumes d'$AgNO_3$ nécessaires pour les autres prises. Pour chaque essai ultérieur, n'ajoutez l'indicateur et la dextrine qu'après avoir introduit la plus grande partie de $AgNO_3$ et terminez rapidement le titrage.

38D-3 Dosage du chlorure par titrage gravimétrique

Discussion

La méthode de Mohr utilise l'ion CrO_4^{2-} comme indicateur dans le titrage de l'ion chlorure par le nitrate d'argent. L'excès de titrant conduit à la formation d'un précipité rouge de chromate d'argent dont l'apparition indique le point de fin de titrage.

Dans cette méthode, on utilise une balance au lieu d'une burette pour déterminer la masse de solution de nitrate d'argent nécessaire pour atteindre le point de fin de titrage. La concentration du nitrate d'argent se détermine très facilement par étalonnage à l'aide

de chlorure de sodium étalon primaire, bien qu'on puisse également le préparer directement par pesée. La concentration du réactif s'exprime en molarité massique (mmol $AgNO_3$/g de solution). Voir le paragraphe 13D-1 pour plus de détails.

PRÉPARATION DES SOLUTIONS

1. *Nitrate d'argent 0,1 mmol/g de solution* (quantités pour environ 10 titrages). Dissolvez environ 4,5 g de $AgNO_3$ dans 500 mL d'eau distillée. Étalonnez la solution à l'aide de masses connues de NaCl pour analyse selon les instructions de la note du mode opératoire. Exprimez la concentration en molarité massique (mmol $AgNO_3$/g de solution). Conservez la solution inutilisée à l'obscurité.
2. *Chromate de potassium 5%* (quantités pour environ 10 titrages). Dissolvez environ 1,0 g de K_2CrO_4 dans 20 mL d'eau distillée.

Note

Une solution étalon de $AgNO_3$ peut également être préparée directement par pesée. À cet effet, suivez les instructions du paragraphe 38D-1 relatives à la pesée d'une quantité connue de $AgNO_3$ étalon primaire. Utilisez un entonnoir à poudre pour transférer le $AgNO_3$ dans un flacon de 500 mL en polyéthylène qui a été préalablement pesé à ± 10 mg. Ajoutez environ 500 mL d'eau et pesez à nouveau. Calculez la molarité massique.

INSTRUCTIONS POUR EFFECTUER UN TITRAGE GRAVIMÉTRIQUE

Préparez un distributeur de réactif à l'aide d'un flacon en polyéthylène muni d'un bouchon à visser équipé d'un fin embout de distribution. On peut fabriquer l'embout en étirant dans une flamme l'extrémité d'un compte-gouttes ordinaire. À l'aide d'un perce-bouchon, faites dans le bouchon un trou dont le diamètre est légèrement inférieur à celui de l'extérieur de l'embout. Enfoncez prudemment l'embout dans le trou et appliquez une goutte de colle époxy afin de fixer l'embout au bouchon. Étiquetez le flacon.

Remplissez le distributeur avec du réactif titrant étalonné et vissez soigneusement le bouchon. Pesez ce flacon et son contenu au milligramme près. Ajoutez un indicateur adéquat à la solution d'analyte. Saisissez le distributeur en l'inclinant de manière à ce que l'extrémité de l'embout soit en dessous du bord de la fiole et délivrez plusieurs fractions de réactif en comprimant le distributeur tout en agitant la fiole de l'autre main. Quand il semble qu'il ne manque plus que quelques gouttes de réactif, relâchez la pression sur le flacon afin d'interrompre l'écoulement ; amenez alors l'embout contre la paroi interne de la fiole et réduisez encore la pression sur le distributeur pour que le liquide contenu dans l'embout soit récupéré lors du retrait de la fiole. Déposez le distributeur sur un morceau de papier glacé propre et sec, et rincez les parois intérieures de la fiole à l'aide d'un jet d'eau distillée ou désionisée. Ajoutez le réactif goutte à goutte jusqu'au point de fin de titrage (note). Pesez le distributeur et notez le résultat.

Note

Il est possible d'ajouter des volumes de solution inférieurs à celui d'une goutte en formant une goutte partielle à l'extrémité de l'embout et en touchant la paroi du flacon. On mélange cette goutte partielle avec la solution en rinçant les parois avec de l'eau.

MODE OPÉRATOIRE

Séchez l'échantillon à 110°C pendant au moins 1 h (note). Laissez refroidir dans un dessiccateur. Consultez l'assistant pour connaître la masse requise. Pesez des prises individuelles (à ± 0,1 mg), transférez-les dans des fioles coniques de 250 mL et dissolvez-les dans environ 100 mL d'eau distillée. Ajoutez de petites quantités de $NaHCO_3$ jusqu'à disparition de toute effervescence. Ajoutez environ 2 mL de solution de K_2CrO_4 et titrez jusqu'à l'apparition permanente de Ag_2CrO_4 rouge.

Effectuez un titrage à blanc en dispersant une petite quantité de $CaCO_3$ exempte de chlorure dans 100 mL d'eau distillée contenant 2 mL de K_2CrO_4.

Corrigez les masses en tenant compte du blanc. Calculez le pourcentage de Cl^- dans l'échantillon.

Récupérez AgCl et les réactifs selon les instructions de l'assistant.

Note

Le $AgNO_3$ peut être étalonné parallèlement à l'analyse. Séchez du NaCl pour analyse pendant environ 1 h. Laissez refroidir ; pesez ensuite des prises de 0,25 g (à ± 0,1 mg), transférez-les dans des fioles coniques et titrez comme décrit ci-dessus.

38E TITRAGES PAR COMPLEXATION AVEC L'EDTA

Voir le paragraphe 17D pour une discussion des utilisations analytiques de l'EDTA comme réactif chélatant. Les instructions qui suivent se rapportent au titrage direct du magnésium et à la mesure de la dureté d'une eau naturelle.

38E-1 Préparation des solutions

MODE OPÉRATOIRE

Ces titrages nécessitent une solution tampon à pH 10 et une solution d'indicateur.

1. *Solution tampon à pH 10* (quantités pour 80 à 100 titrages). Diluez 57 mL de NH_3 concentré et 7 g de NH_4Cl dans suffisamment d'eau distillée pour obtenir 100 mL de solution.

La calmagite est une alternative plus stable, mais plus onéreuse, que le noir d'ériochrome T. ›

2. *Noir d'ériochrome T* (quantités pour environ 100 titrages). Dissolvez 100 mg de solide dans une solution contenant 15 mL d'éthanolamine et 5 mL d'éthanol absolu. Cette solution doit être fraîchement préparée toutes les deux semaines ; le stockage à froid ralentit sa dégradation.

38E-2 Préparation d'une solution étalon d'EDTA 0,01 M

Discussion

Voir le paragraphe 17D-1 pour une description des propriétés de $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$ pour analyse et son utilisation pour la préparation directe de solutions étalons d'EDTA.

MODE OPÉRATOIRE

Séchez environ 4 g de dihydrate $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$ purifié (note 1) pendant 1 h à 80°C afin d'éliminer l'humidité superficielle. Laissez refroidir à la température ambiante dans un

dessiccateur. Pesez (à ± 1 mg) environ 3,8 g et transférez-les dans une fiole jaugée de 1 L (note 2). Utilisez un entonnoir à poudre pour que le transfert soit quantitatif ; rincez bien l'entonnoir à l'eau avant de l'enlever de la fiole. Ajoutez 600 à 800 mL d'eau (note 3) et agitez régulièrement. La dissolution peut prendre plus de 15 min. Lorsque tout le solide est dissous, mettez au trait avec de l'eau et mélangez bien (note 4). Lors du calcul de la molarité de la solution, corrigez la masse du sel pour tenir compte des 0,3% d'humidité qui subsistent habituellement après séchage à 80°C.

Notes

1. Des instructions relatives à la purification du sel disodique sont décrites par W. J. Blaedel et H. T. Knight, *Anal. Chem.*, **1954**, *26*(4), 741, **DOI** 10.1021/ac60088a040.
2. Si on le souhaite, la solution peut être préparée à partir du sel disodique anhydre. La masse prélevée doit alors être d'environ 3,6 g.
3. L'eau utilisée pour la préparation de solutions étalons d'EDTA ne peut absolument pas contenir de cations polyvalents. En cas de doute concernant sa qualité, faites-la passer sur une résine échangeuse de cations avant de l'utiliser.
4. Une alternative consiste à préparer une solution d'EDTA environ 0,01 M et à l'étalonner par titrage direct à l'aide d'une solution de Mg^{2+} de concentration connue (en suivant les instructions du paragraphe 38E-3).

38E-3 Dosage du magnésium par titrage direct

Discussion

Voir le paragraphe 17D-7.

MODE OPÉRATOIRE

Transférez l'échantillon dans une fiole jaugée propre de 500 mL, mettez au trait avec de l'eau et mélangez soigneusement. Transférez des prises de 50,00 mL dans des fioles coniques de 250 mL, ajoutez à chacune 1 à 2 mL de tampon à pH 10 et 3 à 4 gouttes de noir d'ériochrome T. Titrez par l'EDTA 0,01 M jusqu'au virage du rouge au bleu clair (notes 1 et 2).

Exprimez les résultats en parties par million de Mg^{2+} dans l'échantillon.

Notes

1. Le virage est relativement lent au voisinage du point de fin de titrage. Il faut veiller à ne pas le dépasser.
2. Si d'autres alcalino-terreux sont présents, ils seront titrés en même temps que Mg^{2+} ; Ca^{2+} et Ba^{2+} peuvent être éliminés par $(NH_4)_2CO_3$. La plupart des cations polyvalents seront également titrés. Leur précipitation sous forme d'hydroxyde ou l'utilisation d'un agent masquant peuvent s'avérer nécessaires pour éliminer cette source d'interférence.

38E-4 Dosage du calcium par titrage par déplacement

Discussion

On utilise une solution du complexe magnésium-EDTA pour titrer des cations qui forment des complexes plus stables que le complexe du magnésium mais pour lesquels on ne dispose pas d'indicateur. Les ions magnésium du complexe sont

déplacés par une quantité équivalente de cations d'analyte. On titre alors l'analyte restant non complexé et les ions magnésium libérés en présence de noir d'ériochrome T. Notez que la concentration de la solution de magnésium importe peu ; il suffit que le rapport molaire entre Mg^{2+} et l'EDTA dans le réactif soit exactement égal à 1.

MODE OPÉRATOIRE

Préparation du complexe magnésium-EDTA 0,1 M (pour 90 à 100 titrages)

Dissolvez 3,72 g de $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$ dans 50 mL d'eau distillée et ajoutez une quantité équivalente (2,46 g) de $MgSO_4 \cdot 7H_2O$. Ajoutez quelques gouttes de phénolphtaléine, et ensuite assez de NaOH 0,1 M pour que la solution devienne légèrement rose. Diluez à environ 100 mL avec de l'eau. L'addition de quelques gouttes de noir d'ériochrome T à une partie de cette solution tamponnée à pH 10 doit entraîner l'apparition d'une coloration violacée. De plus, une seule goutte d'une solution de Na_2H_2Y 0,01 M ajoutée à cette solution violette doit la faire virer au bleu, et une quantité identique de Mg^{2+} 0,01 M doit la faire virer au rouge. La composition de la solution initiale doit être ajustée à l'aide de Mg^{2+} ou de H_2Y^{2-} jusqu'à ce que ces conditions soient remplies.

Titrage

Pesez un échantillon (à ± 0,1 mg) et transférez-le dans un bécher de 500 mL (note 1). Couvrez d'un verre de montre et ajoutez prudemment 5 à 10 mL de HCl 6 M. Après dissolution de l'échantillon, chassez le CO_2 en ajoutant 50 mL d'eau désionisée et en faisant bouillir doucement pendant quelques minutes. Laissez refroidir, ajoutez 1 ou 2 gouttes de rouge de méthyle et neutralisez par NaOH 6 M jusqu'à disparition de la couleur rouge. Transférez quantitativement la solution dans une fiole jaugée de 500 mL et mettez au trait. Prélevez des prises de 50,00 mL de cette solution et effectuez le titrage comme suit : ajoutez environ 2 mL de tampon à pH 10, 1 mL de solution Mg/EDTA, et 3 à 4 gouttes de noir d'ériochrome T ou de calmagite. Titrez (note 2) par une solution étalon de Na_2H_2Y 0,01 M jusqu'au virage du rouge au bleu.

Calculez la masse (en mg) de CaO dans l'échantillon.

Notes

1. L'échantillon doit contenir de 150 à 160 mg de Ca^{2+}.
2. Les interférences sont pratiquement les mêmes que celles que l'on rencontre dans le titrage direct de Mg^{2+} et sont éliminées de la même manière.

38E-5 Détermination de la dureté de l'eau

Discussion

Voir le paragraphe 17D-9.

MODE OPÉRATOIRE

Acidifiez des prises de 100,0 mL de l'échantillon à l'aide de quelques gouttes de HCl et faites bouillir doucement pendant quelques minutes pour éliminer le CO_2. Refroidissez, ajoutez 3 à 4 gouttes de rouge de méthyle et neutralisez par NaOH 0,1 M. Ajoutez 2 mL de tampon à pH 10 et 3 à 4 gouttes de noir d'ériochrome T et titrez par une solution étalon de Na_2H_2Y 0,01 M jusqu'au virage du rouge au bleu pur (note).

Calculez les résultats en milligrammes de $CaCO_3$ par litre d'eau.

Note

En l'absence de Mg^{2+}, le virage est lent. Dans ce cas, ajoutez 1 à 2 mL de MgY^{2-} 0,1 M avant de commencer le titrage. On prépare ce réactif en ajoutant 2,465 g de $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ à 3,722 g de $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$ dans 50 mL d'eau distillée. On ajoute quelques gouttes de phénolphtaléine et ensuite assez de NaOH 0,1 M pour que la solution devienne légèrement rose, puis on dilue à 100 mL avec de l'eau. L'addition de quelques gouttes de noir d'ériochrome T à une petite partie de cette solution tamponnée à pH 10 doit entraîner l'apparition d'une coloration violacée. De plus, l'addition d'une seule goutte d'une solution d'EDTA 0,01 M à cette solution violette doit la faire virer au bleu, et une quantité identique de Mg^{2+} 0,01 M doit la faire virer au rouge. Si nécessaire, ajustez la composition de la solution initiale à l'aide d'EDTA ou de Mg^{2+} jusqu'à ce que ces conditions soient remplies.

38F TITRAGES PAR LE PERMANGANATE DE POTASSIUM

Les propriétés et utilisations du permanganate de potassium sont décrites dans le paragraphe 20C-1. Les instructions suivantes concernent le dosage du fer dans un minerai et du calcium dans un calcaire.

38F-1 Préparation de permanganate de potassium 0,02 M

Discussion

Voir la page 516 pour une discussion des précautions requises pour la préparation et le stockage de solutions de permanganate.

MODE OPÉRATOIRE

Dissolvez environ 3,2 g de permanganate de potassium dans 1 L d'eau distillée. Faites bouillir doucement la solution pendant environ 1 h. Couvrez et laissez reposer une nuit. Éliminez MnO_2 par filtration (note 1) sur un creuset filtrant à fine porosité (note 2) ou sur un creuset de Gooch muni de disques en verre. Transférez la solution dans un flacon bouché et propre ; conservez-le à l'obscurité.

Notes

1. On peut se passer de chauffer et de filtrer si la solution est étalonnée et utilisée le même jour.
2. Éliminez le MnO_2 déposé sur le verre fritté à l'aide de H_2SO_4 1 M contenant quelques millilitres de H_2O_2 à 3%, puis rincez abondamment à l'eau.

38F-2 Étalonnage des solutions de permanganate de potassium

Discussion

Voir le paragraphe 20C-1 pour une discussion sur les étalons primaires pour les solutions de permanganate. Les instructions suivantes se rapportent à l'étalonnage par l'oxalate de sodium.

MODE OPÉRATOIRE

Séchez environ 1,5 g de $Na_2C_2O_4$ de qualité étalon primaire à 110°C pendant au moins 1 h. Laissez refroidir dans un dessiccateur. Pesez (à ± 0,1 mg) des prises individuelles de 0,2 à 0,3 g et transférez-les dans des béchers de 400 mL. Dissolvez chaque prise dans environ 250 mL de H_2SO_4 1 M. Amenez chaque solution à 80-90°C et titrez par $KMnO_4$ en mélangeant avec un thermomètre. La couleur rose qui apparaît après chaque addition doit se dissiper avant toute nouvelle addition (notes 1 et 2). Réchauffez la solution si sa température descend en dessous de 60°C. Le point de fin de titrage correspond à la persistance de la coloration rose pendant environ 30 s (notes 3 et 4). Faites un blanc en titrant un volume identique de H_2SO_4 1 M.

Corrigez les données de titrage en tenant compte du blanc et calculez la concentration de la solution de permanganate (note 5).

Notes

1. À l'aide d'un jet d'eau, rincez rapidement toute trace de $KMnO_4$ présente sur les parois du bécher.
2. Si $KMnO_4$ est ajouté trop rapidement, il se forme du MnO_2 finement divisé en même temps que du Mn^{2+}, ce qui donne à la solution une coloration jaunâtre. La formation de ce précipité ne pose pas de problème sérieux tant qu'il reste suffisamment d'oxalate pour réduire MnO_2 en Mn^{2+} ; il suffit d'interrompre le titrage jusqu'à la disparition de la coloration. La solution ne peut contenir de MnO_2 au point de fin de titrage.
3. Pour mesurer les volumes titrants, on peut utiliser la surface de la solution de permanganate plutôt que le bas du ménisque. On peut aussi éclairer l'arrière du ménisque par un spot ou une allumette, et effectuer la lecture du ménisque de la manière habituelle.
4. Une solution de permanganate ne doit pas séjourner dans la burette plus longtemps que nécessaire en raison de l'éventualité de formation de MnO_2. Le MnO_2 fraîchement formé sur une surface de verre peut être éliminé à l'aide de H_2SO_4 1 M contenant un peu de H_2O_2 à 3%.
5. Comme on l'a noté à la page 519, cette méthode donne des molarités trop faibles de quelques dixièmes de %. Pour des résultats plus exacts, introduisez à l'aide d'une burette assez de permanganate pour oxyder 90 à 95% de l'oxalate (environ 40 mL de $KMnO_4$ 0,02 M pour un échantillon de 0,3 g). Laissez reposer la solution jusqu'à la disparition de la couleur du permanganate. Amenez ensuite la solution à 60°C et terminez le titrage jusqu'à persistance (≈ 30 s) de la coloration rose (notes 3 et 4).

38F-3 Dosage du calcium dans un calcaire

Discussion

Comme de nombreux autres cations, le calcium se dose facilement par précipitation avec l'ion oxalate. L'oxalate de calcium solide est filtré, débarrassé par lavage de tout excès de réactif précipitant et dissous dans de l'acide dilué. L'acide oxalique ainsi libéré est titré par une solution étalon de permanganate ou d'un autre réactif oxydant. Cette méthode s'applique à des échantillons qui contiennent du magnésium et des métaux alcalins. La plupart des autres cations doivent être absents car ils précipitent ou coprécipitent en présence d'oxalate et entraînent des erreurs de dosage par excès.

Facteurs qui affectent la composition des précipités d'oxalate de calcium Il est essentiel que le rapport molaire entre le calcium et l'oxalate soit exactement égal à 1 dans le précipité et donc dans la solution en fin de titrage. Certaines précautions

sont nécessaires pour remplir cette condition. Ainsi, l'oxalate de calcium formé en solution neutre ou ammoniacale est vraisemblablement contaminé par de l'hydroxyde de calcium ou de l'oxalate de calcium basique, ce qui conduit dans les deux cas à des résultats par défaut. On empêche la formation de ces composés en ajoutant l'oxalate à une solution acide de l'échantillon et en formant le précipité très progressivement par addition goutte à goutte d'ammoniaque. Dans ces conditions, l'oxalate de calcium forme de gros cristaux et se filtre facilement. Les pertes résultant de la solubilité de l'oxalate de calcium sont négligeables au-dessus de pH 4, à condition de limiter le lavage du précipité à l'élimination de l'excès d'oxalate.

La coprécipitation de l'oxalate de sodium devient une source d'erreur par excès dans le dosage du calcium si la concentration du sodium dans l'échantillon dépasse celle du calcium. Cette erreur peut être éliminée par reprécipitation.

Si le magnésium est présent à forte concentration, il peut également constituer une source de contamination. L'addition d'un excès d'ions oxalate élimine cette interférence suite à la formation de complexes solubles d'oxalate de magnésium. Une filtration immédiate de l'oxalate de calcium peut également empêcher l'interférence en raison de la tendance marquée de l'oxalate de magnésium à former des solutions sursaturées qui ne précipitent qu'après quelques heures. Ces mesures sont insuffisantes si l'échantillon contient plus de magnésium que de calcium. Dans ce cas, il est nécessaire de **reprécipiter** l'oxalate de calcium.

La **reprécipitation** est une méthode qui permet de minimiser les erreurs de coprécipitation en dissolvant le précipité après lavage et en reformant le solide.

Composition des calcaires Les calcaires sont principalement composés de carbonate de calcium ; les calcaires dolomitiques contiennent aussi de grandes quantités de carbonate de magnésium. Des silicates de calcium et de magnésium sont également présents en plus petites quantités, de même que des carbonates et silicates de fer, d'aluminium, de manganèse, de titane, de sodium et d'autres métaux.

L'acide chlorhydrique dissout efficacement la plupart des calcaires. Seule la silice, qui n'interfère pas avec l'analyse, n'est pas dissoute. Certains calcaires se décomposent plus facilement après avoir été calcinés, quelques-uns nécessitent une fusion alcaline.

La méthode suivante est particulièrement efficace pour doser le calcium dans la plupart des calcaires. Le fer et l'aluminium n'interfèrent pas, même si leur quantité est équivalente à celle du calcium. De petites quantités de manganèse et de titane peuvent également être tolérées.

MODE OPÉRATOIRE

Préparation de l'échantillon

Séchez l'échantillon pendant 1 à 2 h à 110°C et laissez refroidir dans un dessiccateur. Si le matériau se décompose facilement dans l'acide, pesez des prises de 0,25 à 0,30 g (à ± 0,1 mg) et transférez-les dans des béchers de 250 mL. Ajoutez 10 mL d'eau à chaque prise et couvrez d'un verre de montre. Ajoutez goutte à goutte 10 mL de HCl concentré, en prenant soin d'éviter les pertes dues aux projections lors de l'addition de l'acide.

Précipitation de l'oxalate de calcium

Ajoutez 5 gouttes d'eau de brome saturée pour oxyder tout le fer contenu dans l'échantillon et faites bouillir doucement (*sous la hotte*) pendant 5 min afin d'éliminer l'excès de Br_2. Portez chaque solution à environ 50 mL, amenez à l'ébullition et ajoutez 100 mL d'une solution chaude de $(NH_4)_2C_2O_4$ à 6% (*m/v*). Ajoutez 3 à 4 gouttes de rouge de méthyle et précipitez CaC_2O_4 en ajoutant lentement du NH_3 6 M. Lorsque l'indicateur commence à virer, ajoutez le NH_3 à raison de 1 goutte toutes les 3 à 4 s. Continuez jusqu'à la couleur intermédiaire jaune-orange de l'indicateur (pH 4,5 à 5,5). Laissez les solutions reposer 30 min maximum (note) et filtrez sur creuset

filtrant de porosité moyenne ou sur creuset de Gooch muni de disques de verre. Lavez les précipités à l'aide de plusieurs portions de 10 mL d'eau froide. Rincez l'extérieur des creusets pour éliminer le $(NH_4)_2C_2O_4$ résiduel, et mettez chaque creuset dans son bécher respectif.

Titrage

Introduisez 100 mL d'eau et 50 mL de H_2SO_4 3 M dans chaque bécher contenant le précipité d'oxalate de calcium et son creuset. Chauffez jusqu'à 80 à 90°C et titrez par du permanganate 0,02 M. La température doit rester supérieure à 60°C pendant tout le titrage ; réchauffez si nécessaire.

Calculez le pourcentage de CaO dans l'échantillon.

Note

La période d'attente peut être plus longue si l'échantillon ne contient pas de Mg^{2+}.

38F-4 Dosage du fer dans un minerai

Discussion

Les minerais de fer usuels sont l'hématite (Fe_2O_3), la magnétite (Fe_3O_4) et la limonite ($2Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$). Leur analyse comporte trois étapes : (1) dissolution de l'échantillon, (2) réduction du fer à l'état divalent et (3) titrage du fer(II) par un oxydant étalon.

Décomposition des minerais de fer Les minerais de fer se décomposent souvent complètement dans l'acide chlorhydrique concentré et chaud. La vitesse d'attaque par ce réactif est augmentée par la présence de petites quantités de chlorure d'étain(II). Le fer(II) et le fer(III) ayant tendance à former des complexes chloro, l'acide chlorhydrique constitue un solvant plus efficace que l'acide nitrique ou l'acide sulfurique.

De nombreux minerais de fer contiennent des silicates qui ne peuvent pas être totalement décomposés par l'acide chlorhydrique, ce qui se traduit par la présence d'un résidu noir qui persiste même après traitement prolongé par l'acide. Un résidu blanc de silice hydratée, qui n'interfère en aucune façon, est l'indice d'une décomposition complète.

Préréduction du fer Puisqu'une partie du fer se trouve à l'état +3 après la décomposition de l'échantillon, une préréduction à l'état de fer(II) doit précéder le titrage par l'oxydant. N'importe quelle méthode décrite dans le paragraphe 20A-1 peut être utilisée. Le réducteur le plus satisfaisant est sans doute le chlorure d'étain(II) :

$$2Fe^{3+} + Sn^{2+} \rightarrow 2\ Fe^{2+} + Sn^{4+}$$

Les seules autres espèces usuelles réduites par ce réactif sont les états d'oxydation élevés de l'arsenic, du cuivre, du mercure, du molybdène, du tungstène et du vanadium.

L'excès de réducteur est éliminé par addition de chlorure de mercure(II) :

$$Sn^{2+} + 2HgCl_2 \rightarrow Hg_2Cl_2(s) + Sn^{4+} + 2Cl^-$$

Le chlorure de mercure(I) très peu soluble (Hg_2Cl_2) ne réduit pas le permanganate, pas plus que l'excès de chlorure de mercure(II) ($HgCl_2$) ne réoxyde le fer(II). Toutefois, il faut prendre garde à l'autre réaction

$$Sn^{2+} + HgCl_2 \rightarrow Hg(l) + Sn^{4+} + 2Cl^-$$

Le mercure métallique ainsi formé réagit avec le permanganate et entraîne des erreurs par excès. La formation de mercure, qui est favorisée par un trop grand excès d'étain(II), s'évite par un contrôle soigneux de cet excès et par l'addition rapide d'un excès de chlorure de mercure(II). Une réduction correcte se reconnaît à l'apparition d'une petite quantité d'un précipité blanc soyeux après l'addition de mercure(II). La formation d'un précipité gris à ce stade indique la présence de mercure métallique ; l'absence totale de précipité indique qu'on a utilisé une quantité insuffisante de chlorure d'étain(II). Dans les deux cas, l'échantillon doit être rejeté.

Titrage du fer(II) La réaction du fer(II) avec le permanganate est facile et rapide. Toutefois, la présence de fer(II) dans le mélange réactionnel induit l'oxydation de l'ion chlorure par le permanganate, réaction qui ne se produit habituellement pas à une vitesse suffisante pour entraîner des erreurs significatives. On obtient des erreurs par excès si cette réaction parasite n'est pas contrôlée. Ses effets peuvent être éliminés en chassant l'acide chlorhydrique par évaporation en présence d'acide sulfurique ou par addition du *réactif de Zimmermann-Reinhardt* qui contient du manganèse(II) dans un mélange relativement concentré d'acides phosphorique et sulfurique.

On pense que l'oxydation de l'ion chlorure pendant le titrage met en œuvre une réaction directe entre cette espèce et les ions manganèse(III) qui se forment transitoirement au cours de la réduction du permanganate par le fer(II). La présence de manganèse(II) dans la liqueur de Zimmermann-Reinhardt inhiberait la formation de chlore en diminuant le potentiel du couple manganèse(III)/manganèse(II). L'ion phosphate exercerait un effet semblable en formant des complexes stables du manganèse(III). De plus, les ions phosphate réagissent avec le fer(III) pour former des complexes pratiquement incolores si bien que la couleur jaune des complexes chlorés du fer(II) n'interfère pas au point de fin de titrage.[8]

PRÉPARATION DES RÉACTIFS

Les quantités suivantes suffisent pour environ 100 titrages.

1. *Chlorure d'étain(II) 0,25 M.* Dissolvez 60 g de $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ exempt de fer dans 100 mL de HCl concentré ; chauffez si nécessaire. Après dissolution du solide, portez à 1 L avec de l'eau distillée et stockez la solution dans un flacon hermétiquement fermé. Ajoutez quelques particules de mousse d'étain pour conserver la solution.
2. *Chlorure de mercure(II) 5% (m/v).* Dissolvez 50 g de $HgCl_2$ dans 1 L d'eau distillée.
3. *Liqueur de Zimmermann-Reinhardt.* Dissolvez 300 g de $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ dans 1 L d'eau. Ajoutez prudemment 400 mL de H_2SO_4 concentré, 400 mL de H_3PO_4 à 85% et portez à 3 L.

MODE OPÉRATOIRE

Préparation de l'échantillon

Séchez le minerai à 110°C pendant au moins 3 h et laissez-le refroidir dans un dessiccateur. Consultez l'assistant pour connaître la taille des prises qui nécessiteront entre 25 et 40 mL de la solution étalon de $KMnO_4$ 0,02 M. Pesez les prises et transférez-les dans des fioles coniques de 500 mL. Ajoutez à chacune 10 mL de HCl concentré et

[8] Le mécanisme de réaction de la liqueur de Zimmermann-Reinhardt a fait l'objet de nombreuses études. Pour une discussion de ce travail, voir H. A. Laitinen, *Chemical Analysis,* New York : McGraw-Hill, 1960, p. 369–372.

Un couvercle Tuttle est une petite pièce en verre en forme de chapeau inversé que l'on place sur des flacons pendant l'ébullition pour empêcher les pertes de solution. Ce dispositif a un centre de gravité bas, et risque donc moins qu'un verre de montre de tomber du flacon.

environ 3 mL de $SnCl_2$ 0,25 M (note 1). Couvrez chaque fiole d'un petit verre de montre ou d'un couvercle Tuttle. Chauffez les flacons sous la hotte juste en dessous du point d'ébullition jusqu'à ce que la décomposition soit totale et que le solide non dissous, s'il y en a, soit d'un blanc pur (note 2). Ajoutez 1 à 2 mL de $SnCl_2$ pour éliminer toute coloration jaune qui pourrait apparaître lorsque les solutions sont chauffées. Chauffez un blanc constitué de 10 mL de HCl et 3 mL de $SnCl_2$ pendant la même durée.

Après décomposition du minerai, éliminez l'excès de Sn(II) en ajoutant goutte à goutte une solution de $KMnO_4$ 0,02 M jusqu'à ce que les solutions deviennent légèrement jaunes. Diluez jusqu'à environ 15 mL. Ajoutez assez de $KMnO_4$ au blanc pour lui donner une coloration légèrement rose, puis décolorez par une goutte de la solution de $SnCl_2$.

Traitez séparément les échantillons et le blanc au cours des étapes suivantes afin de minimiser l'oxydation du fer(II) par l'oxygène de l'air.

Réduction du fer

Chauffez la solution d'échantillon presque jusqu'à l'ébullition et ajoutez $SnCl_2$ 0,25 M goutte à goutte jusqu'à disparition de la couleur jaune, puis ajoutez deux gouttes supplémentaires (note 3). Refroidissez à la température ambiante et ajoutez rapidement 10 mL de la solution de $HgCl_2$ à 5%. Une petite quantité de Hg_2Cl_2 blanc soyeux doit précipiter (note 4). Traitez le blanc avec la solution de $HgCl_2$.

Titrage

Après l'addition de $HgCl_2$, attendez 2 à 3 minutes. Ajoutez alors 25 mL de liqueur de Zimmermann-Reinhardt et 300 mL d'eau. Titrez *immédiatement* à l'aide de la solution étalon de $KMnO_4$ 0,02 M jusqu'à ce que la couleur rose persiste pendant 15 à 20 s. À aucun moment n'ajoutez $KMnO_4$ rapidement. Corrigez le volume titrant pour tenir compte du blanc.

Calculez le pourcentage de Fe_2O_3 dans l'échantillon.

Notes

1. Le $SnCl_2$ accélère la décomposition du minerai en réduisant les oxydes de fer(III) en fer(II). Une quantité insuffisante de $SnCl_2$ est indiquée par l'apparition de la couleur jaune des complexes fer(III)/chlorure.
2. S'il persiste des particules sombres après que l'échantillon ait été chauffé avec l'acide pendant plusieurs heures, filtrez la solution sur un papier filtre sans cendres, lavez le résidu avec 5 à 10 mL de HCl 6 M et conservez le filtrat et les solutions de lavage. Calcinez le papier et son contenu dans un petit creuset en platine. Mélangez 0,6 à 0,7 g de Na_2CO_3 au résidu et chauffez jusqu'à l'obtention d'une fonte limpide. Refroidissez, ajoutez 5 mL d'eau et ensuite prudemment quelques millilitres de HCl 6 M. Chauffez le creuset jusqu'à dissolution de la fonte et mélangez le contenu au filtrat de départ. Évaporez la solution jusqu'à 15 mL et poursuivez l'analyse.
3. Au lieu de devenir tout à fait incolore, la solution peut acquérir une teinte jaune verdâtre. L'addition supplémentaire de $SnCl_2$ ne modifie pas cette couleur. Si l'on a ajouté trop de $SnCl_2$, on peut l'éliminer en ajoutant du $KMnO_4$ 0,02 M et en répétant la réduction.
4. L'absence de précipité indique qu'on n'a pas utilisé assez de $SnCl_2$ et que la réduction du fer(III) est incomplète. Un résidu gris indique la présence de mercure métallique, qui réagit avec $KMnO_4$. Dans les deux cas, l'échantillon doit être rejeté.
5. Ces instructions peuvent être utilisées pour étalonner une solution de permanganate de potassium par du fer étalon primaire. Pesez (à ± 0,1 mg) des morceaux de fil de fer électrolytique de 0,2 g, transférez-les dans des fioles coniques de 250 mL et dissolvez-les dans environ 10 mL de HCl concentré. Portez chaque échantillon à environ 75 mL et traitez-les chacun séparément dans les étapes de réduction et de titrage.

38G TITRAGES PAR L'IODE

Les propriétés oxydantes de l'iode, la composition et la stabilité des solutions de triiodure et les applications de ce réactif dans l'analyse volumétrique sont discutées dans le paragraphe 20C-3. On utilise généralement l'amidon comme indicateur pour les titrages iodométriques.

38G-1 Préparation des réactifs

MODE OPÉRATOIRE

1. *Iode 0,05 M.* Pesez 40 g de KI dans un bécher de 100 mL. Ajoutez 12,7 g de I_2 et 10 mL d'eau. Agitez pendant plusieurs minutes (note 1). Ajoutez 20 mL d'eau supplémentaires et agitez de nouveau pendant plusieurs minutes. Décantez prudemment le plus gros du liquide dans un flacon de stockage contenant 1 L d'eau distillée. Il est indispensable que tout l'iode non dissous reste dans le bécher (note 2).
2. *Empois d'amidon* (quantités pour environ 100 titrages). Malaxez 1 g d'amidon soluble et 15 mL d'eau jusqu'à formation d'une pâte. Portez à 500 mL à l'aide d'eau bouillante et chauffez jusqu'à ce que le mélange soit limpide. Refroidissez ; stockez la solution dans un flacon hermétique. Dans la plupart des cas, on utilise de 3 à 5 mL d'indicateur.
   L'indicateur étant rapidement attaqué par des bactéries en suspension dans l'air, il doit être fraîchement préparé tous les deux ou trois jours.

Notes

1. L'iode ne se dissout que lentement dans la solution de KI. Il faut agiter vigoureusement pour accélérer le processus.
2. Tout I_2 solide transféré par inadvertance dans le flacon de stockage entraînera une augmentation progressive de la concentration de la solution. La filtration sur un creuset filtrant élimine cette source potentielle d'erreur.

38G-2 Étalonnage des solutions d'iode

Discussion

Longtemps étalon primaire préféré pour les solutions d'iode, l'oxyde d'arsenic(III) n'est plus que rarement utilisé actuellement, à cause des lois qui restreignent l'utilisation des composés arséniés, même en petites quantités. Le thiosulfate de baryum monohydraté et le thiosulfate de sodium anhydre ont été proposés comme étalons de remplacement.[9] La méthode la plus commode pour déterminer la concentration d'une solution d'iode est sans doute le titrage par une solution de thiosulfate de sodium étalonnée à l'aide d'iodate de potassium pur. Les instructions suivantes se rapportent à cette méthode.

PRÉPARATION DES RÉACTIFS

1. *Thiosulfate de sodium 0,1 M.* Suivez les instructions des paragraphes 38H-1 et 38H-2 pour la préparation et l'étalonnage de cette solution.
2. *Empois d'amidon.* Voir le paragraphe 38G-1(b).

[9] W. M. McNevin et O. H. Kriege, *Anal. Chem.*, **1953,** *25*(5), 767, **DOI** 10.1021/ac60077023.

MODE OPÉRATOIRE

Transférez des prises de 25,00 mL de la solution d'iode dans des fioles coniques de 250 mL et portez à environ 50 mL. *Traitez chaque prise séparément au cours des étapes suivantes.* Ajoutez environ 1 mL de H_2SO_4 3 M et titrez immédiatement par du thiosulfate de sodium étalon jusqu'à ce que la solution devienne jaune pâle. Ajoutez alors 5 mL de solution d'empois d'amidon et terminez le titrage en prenant comme point de fin de titrage le virage du bleu à l'incolore (note).

Note

La couleur bleue du complexe iode-amidon peut réapparaître après la fin du titrage à cause de l'oxydation de l'ion iodure par l'oxygène de l'air.

38G-3 Dosage de l'antimoine dans la stibine

Discussion

L'analyse de la stibine, un minerai d'antimoine courant, est une application iodométrique qui est basée sur l'oxydation de Sb(III) en Sb(V) :

$$SbO_3^{3-} + I_2 + H_2O \rightarrow SbO_4^{3-} + 2I^- + 2H^+$$

La position de cet équilibre dépend fortement de la concentration en ions H^+. Pour déplacer l'équilibre vers la droite, on effectue habituellement le titrage en présence d'un excès d'hydrogénocarbonate de sodium qui consomme les ions H^+ dès leur formation.

La stibine est un minerai de sulfure d'antimoine qui contient de la silice et d'autres contaminants. Si le minerai ne contient ni fer ni arsenic, la détermination de sa teneur en antimoine est immédiate. Les échantillons sont décomposés dans l'acide chlorhydrique concentré et chaud afin d'éliminer le sulfure sous forme de sulfure d'hydrogène gazeux. Pour éviter des pertes de chlorure d'antimoine(III) volatil au cours de cette étape, on ajoute du chlorure de potassium afin de favoriser la formation de complexes chloro non volatils tels que $SbCl_4^-$ et $SbCl_6^{3-}$.

Des sels basiques d'antimoine peu solubles, comme SbOCl, se forment souvent lorsque l'excès d'acide chlorhydrique est neutralisé ; ils réagissent de manière incomplète avec l'iode, ce qui entraîne des erreurs par défaut. On peut surmonter cette difficulté en ajoutant de l'acide tartrique qui forme un complexe soluble ($SbOC_4H_4O_6^-$) dans lequel l'antimoine est facilement oxydé par l'iode.

MODE OPÉRATOIRE

Séchez l'échantillon à 110°C pendant 1 h et laissez refroidir dans un dessiccateur. Pesez des prises individuelles (note 1) et transférez-les dans des fioles coniques de 500 mL. Ajoutez environ 0,3 g de KCl et 10 mL de HCl concentré à chaque fiole. Chauffez les mélanges (*sous la hotte*) presque à l'ébullition jusqu'à ce qu'il ne reste plus qu'un résidu blanc ou légèrement gris de SiO_2.

Ajoutez 3 g d'acide tartrique à chaque prise et chauffez pendant 10 à 15 min. Ensuite, sous vive agitation, ajoutez de l'eau (note 2) à la pipette ou à la burette jusqu'à environ 100 mL. S'il se forme un précipité rouge de Sb_2S_3, interrompez la dilution et chauffez à nouveau pour éliminer H_2S ; ajoutez davantage de HCl si nécessaire.

Ajoutez 3 gouttes de phénolphtaléine et neutralisez par NaOH 6 M jusqu'à la première couleur rose de l'indicateur. Faites disparaître la couleur par addition goutte

à goutte de HCl 6 M et ensuite ajoutez 1 mL de HCl en excès. Introduisez 4 à 5 g de $NaHCO_3$ en prenant soin d'éviter les pertes de solution par projection. Ajoutez 5 mL d'empois d'amidon, rincez les parois de la fiole et titrez par I_2 0,05 M étalon jusqu'à la première persistance de la couleur bleue pendant au moins 30 s.

Calculez le pourcentage de Sb_2S_3 dans l'échantillon.

Notes

1. Les prises doivent contenir entre 1,5 et 2 mmol d'antimoine ; consultez l'assistant pour connaître leur taille. Une pesée au milligramme est suffisante pour des prises supérieures à 1 g.
2. L'addition lente d'eau sous agitation énergique est indispensable pour éviter la formation de SbOCl.

38H TITRAGES PAR LE THIOSULFATE DE SODIUM

De nombreuses méthodes sont basées sur les propriétés réductrices de l'ion iodure :

$$2I^- \rightarrow I_2 + 2e^-$$

L'iode produit par la réaction est usuellement titré par une solution étalon de thiosulfate de sodium, en présence d'empois d'amidon comme indicateur :

$$I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-}$$

L'emploi du thiosulfate est discuté dans le paragraphe 20B-2.

38H-1 Préparation de thiosulfate 0,1 M

MODE OPÉRATOIRE

Faites bouillir environ 1 L d'eau distillée pendant 10 à 15 min. Ramenez à la température ambiante ; ajoutez ensuite 25 g de $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ et 0,1 g de Na_2CO_3. Agitez jusqu'à dissolution complète du solide. Transvasez la solution dans un flacon en verre ou en plastique propre et conservez-le à l'obscurité.

38H-2 Étalonnage du thiosulfate de sodium par l'iodate de potassium

Discussion

Les solutions de thiosulfate de sodium sont étalonnées par titrage de l'iode produit lorsqu'un excès non mesuré d'iodure de potassium est ajouté à un volume connu d'une solution étalon d'iodate de potassium que l'on a acidifiée. La réaction s'écrit

$$IO_3^- + 5I^- + 6H^+ \rightarrow 3I_2 + 3H_2O$$

Notez que pour chaque mole d'iodate on obtient trois moles d'iode. La procédure suivante est basée sur cette réaction.

PRÉPARATION DES SOLUTIONS

1. *Iodate de potassium 0,0100 M.* Séchez environ 1,2 g de KIO_3 étalon primaire à 110°C pendant au moins 1 h et laissez refroidir dans un dessiccateur. Pesez (à ± 0,1 mg) environ 1,1 g et transférez-le dans une fiole jaugée de 500 mL ; utilisez un entonnoir à poudre pour que le transvasement du solide soit quantitatif. Rincez l'entonnoir, dissolvez le KIO_3 dans environ 200 mL d'eau distillée, mettez au trait et mélangez soigneusement.
2. *Empois d'amidon.* Voir le paragraphe 38G-1(b).

MODE OPÉRATOIRE

Prélevez à la pipette des prises de 50,00 mL de la solution étalon de KIO_3 et transvasez-les dans des fioles coniques de 250 mL. *A partir de ce moment, traitez chaque échantillon séparément afin de minimiser les erreurs résultant de l'oxydation de l'ion iodure par l'oxygène de l'air.* Introduisez 2 g de KI exempt d'iodate et agitez afin accélérer la dissolution. Ajoutez 2 mL de HCl 6 M et titrez immédiatement par le thiosulfate jusqu'à ce que la solution devienne jaune pâle. Ajoutez 5 mL d'empois d'amidon et titrez sous agitation constante jusqu'à disparition de la couleur bleue. Calculez la molarité de la solution de thiosulfate.

38H-3 Étalonnage du thiosulfate de sodium par le cuivre

Discussion

On peut également étalonner les solutions de thiosulfate à l'aide d'un fil ou d'une feuille de cuivre pur. Cette procédure est particulièrement conseillée pour les solutions utilisées dans le dosage du cuivre car ainsi toutes les erreurs systématiques ont tendance à s'annuler.

Le cuivre(II) est réduit quantitativement en Cu(I) par l'ion iodure :

$$2Cu^{2+} + 4I^- \rightarrow 2CuI(s) + I_2$$

Le taux de formation de CuI(s) lors du déplacement de l'équilibre vers la droite apparaît clairement à l'examen des potentiels rédox standard suivants :

$$Cu^{2+} + e^- \rightleftharpoons Cu^+ \qquad E^0 = +0{,}15\ V$$

$$I_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2I^- \qquad E^0 = +0{,}54\ V$$

$$Cu^{2+} + I^- + e^- \rightleftharpoons CuI(s) \qquad E^0 = +0{,}86\ V$$

Les deux premiers potentiels indiquent que l'iodure ne peut réduire le cuivre(II), mais que la formation de CuI favorise ce processus. La solution doit contenir au moins 4% d'iodure en excès pour que la réaction soit complète. En outre, le pH doit être inférieur à 4 pour empêcher la formation d'espèces basiques du cuivre qui ne réagissent que lentement et incomplètement avec l'ion iodure. Toutefois, l'acidité de la solution ne peut être supérieure à 0,3 M parce que l'ion iodure pourrait alors être oxydé par l'oxygène de l'air, une réaction catalysée par les sels de cuivre. Cette oxydation est également catalysée par les oxydes d'azote issus de l'acide nitrique habituellement utilisé pour dissoudre le cuivre métallique et les autres solides contenant du cuivre. Les oxydes d'azote s'éliminent par addition d'urée :

$$(NH_2)_2CO + 2HNO_2 \rightarrow 2N_2(g) + CO_2(g) + 3H_2O$$

Le titrage de l'iode par le thiosulfate donne des résultats légèrement par défaut, en raison de l'adsorption de quantités faibles mais mesurables d'iode sur le CuI solide. L'iode adsorbé ne se libère que lentement, même lorsque le thiosulfate est en excès ; il en résulte des points de fin de titrage transitoires et prématurés. Cette difficulté peut être contournée par l'addition d'ions thiocyanate. Du thiocyanate de cuivre(I) peu soluble remplace une partie de l'iodure de cuivre à la surface du solide :

$$CuI(s) + SCN^- \rightarrow CuSCN(s) + I^-$$

Cette réaction s'accompagne de la désorption de l'iode, qui peut donc être titré. L'addition de thiocyanate doit être retardée jusqu'à ce que la quasi totalité de l'iode ait été titrée afin d'empêcher l'interférence de la réaction lente suivante

$$2SCN^- + I_2 \rightarrow 2I^- + (SCN)_2$$

PRÉPARATION DES SOLUTIONS

1. *Urée, 5% (m/v).* Dissolvez environ 5 g d'urée dans assez d'eau pour obtenir 100 mL de solution. Chaque titrage nécessite environ 10 mL de cette solution.
2. *Empois d'amidon.* Voir le paragraphe 38G-1(b).

MODE OPÉRATOIRE

Découpez le fil ou la feuille de cuivre en morceaux de 0,20 à 0,25 g. Enlevez graisse et poussière avec un papier filtre, ne séchez pas par chauffage. Les morceaux de cuivre doivent être manipulés à l'aide de bandes de papier, de gants en coton ou de pinces afin d'éviter toute contamination par contact avec la peau.

Utilisez un verre de montre ou un pèse-filtre taré pour peser les prises individuelles (à ± 0,1 mg) par différence. Transférez chaque prise dans une fiole conique de 250 mL. Ajoutez 5 mL de HNO_3 6 M, couvrez d'un petit verre de montre et chauffez doucement (*sous la hotte*) jusqu'à dissolution complète du métal. Diluez avec environ 25 mL d'eau distillée, ajoutez 10 mL d'urée à 5% (*m/v*) et faites bouillir brièvement pour éliminer les oxydes d'azote. Rincez le verre de montre et recueillez les eaux de rinçage dans la fiole. Refroidissez.

Ajoutez du NH_3 concentré goutte à goutte sous vive agitation jusqu'à observer la couleur bleue intense du complexe $Cu(NH_3)_4^{2+}$; la solution doit dégager une légère odeur d'ammoniac (note). Ajoutez H_2SO_4 3 M goutte à goutte jusqu'à disparition de la couleur, et ensuite 2,0 mL de H_3PO_4 à 85%. Ramenez à la température ambiante.

À partir de ce moment, traitez chaque échantillon séparément afin de minimiser l'oxydation de l'ion iodure par l'oxygène de l'air. Ajoutez 4,0 g de KI à la prise et titrez immédiatement par $Na_2S_2O_3$ jusqu'à obtention d'une solution de couleur jaune pâle. Ajoutez 5 mL d'empois d'amidon et continuez le titrage jusqu'à ce que la couleur bleue commence à s'estomper. Ajoutez 2 g de KSCN et agitez vivement pendant 30 s. Terminez le titrage en prenant comme point de fin de titrage la disparition de la couleur bleue du complexe I_2-amidon.

Calculez la molarité de la solution de $Na_2S_2O_3$.

Note

Ne vous penchez pas au-dessus de la fiole pour détecter la présence de vapeurs d'ammoniac, mais amenez-les vers vous en agitant la main.

38H-4 Dosage du cuivre dans le laiton

Discussion

La méthode d'étalonnage décrite dans le paragraphe 38H-3 peut être facilement adaptée au dosage du cuivre dans le laiton, un alliage qui contient des quantités appréciables d'étain, de plomb et de zinc (et peut-être des quantités plus faibles de nickel et de fer). La méthode est relativement simple et s'applique aux laitons qui contiennent moins de 2% de fer. Un échantillon pesé est traité par l'acide nitrique, ce qui entraîne la précipitation de l'étain sous forme d'oxyde hydraté de composition mal définie. L'évaporation en présence d'acide sulfurique jusqu'à la formation de trioxyde de soufre élimine l'excès de nitrate, redissout le composé d'étain et entraîne la formation éventuelle de sulfate de plomb. Le pH est fixé par une addition d'ammoniaque suivie d'une acidification par une quantité mesurée d'acide phosphorique. On ajoute un excès d'iodure de potassium et l'iode libéré est titré par une solution étalon de thiosulfate. Voir le paragraphe 38H-3 pour une discussion complémentaire.

MODE OPÉRATOIRE

Si nécessaire, dégraissez le métal à l'aide d'un solvant organique et chauffez brièvement à l'étuve pour éliminer le solvant. Pesez (à ± 0,1 mg) des prises de 0,3 g, transférez-les dans des fioles coniques de 250 mL et ajoutez à chacune 5 mL de HNO_3 6 M. Chauffez (*sous la hotte*) jusqu'à dissolution complète. Ajoutez 10 mL de H_2SO_4 concentré et évaporez (*sous la hotte*) jusqu'à disparition des abondantes fumées blanches de SO_3. Laissez refroidir le mélange. Ajoutez prudemment 30 mL d'eau distillée, faites bouillir pendant 1 à 2 min et laissez refroidir.

Suivez les opérations des 3e et 4e paragraphes du mode opératoire décrit dans le paragraphe 37H-3.

Calculez le pourcentage de Cu dans l'échantillon.

38I TITRAGES PAR LE BROMATE DE POTASSIUM

L'emploi de solutions étalons de bromate pour le dosage des groupements fonctionnels est décrit dans le paragraphe 20C-4. Les instructions suivantes concernent le dosage de l'acide ascorbique dans des comprimés de vitamine C.

38I-1 Préparation des solutions

MODE OPÉRATOIRE

1. *Bromate de potassium 0,015 M.* Transférez environ 1,5 g de bromate de potassium pour analyse dans un pèse-filtre et séchez-le à 110°C pendant au moins 1 h. Refroidissez dans un dessiccateur. Pesez-en environ 1,3 g (à ± 0,1 mg) et transférez-le dans une fiole jaugée de 500 mL ; utilisez un entonnoir à poudre pour que le transfert du solide soit quantitatif. Rincez l'entonnoir et dissolvez le $KBrO_3$ dans environ 200 mL d'eau distillée. Portez au trait et mélangez soigneusement.

   Le bromate de potassium solide peut s'enflammer au contact de matières organiques humides (comme des serviettes en papier dans une poubelle). Consultez l'assistant concernant la manière de vous en débarrasser.
2. *Thiosulfate de sodium 0,05 M.* Suivez les instructions du paragraphe 38H-1 ; utilisez environ 12,5 g de $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ par litre de solution.
3. *Empois d'amidon.* Voir le paragraphe 38G-1(b).

38I-2 Étalonnage du thiosulfate de sodium par le bromate de potassium

Discussion

L'iode se forme par la réaction entre un volume connu de bromate de potassium et un excès non mesuré d'iodure de potassium :

$$BrO_3^- + 6I^- + 6H^+ \rightarrow Br^- + 3I_2 + 3H_2O$$

L'iode produit est titré par la solution de thiosulfate de sodium.

MODE OPÉRATOIRE

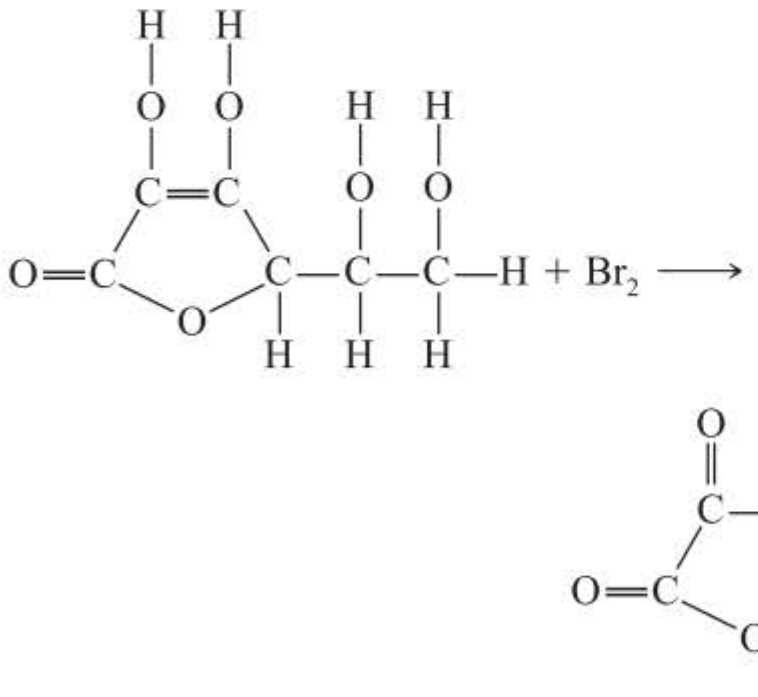
Prélevez à la pipette des prises de 25,00 mL de la solution de $KBrO_3$, transvasez-les dans des fioles coniques de 250 mL et rincez les parois internes à l'aide d'eau distillée. *À partir de ce point, traitez chaque échantillon séparément.* Ajoutez 2 à 3 g de KI et environ 5 mL de H_2SO_4 3 M. Titrez immédiatement par $Na_2S_2O_3$ 0,05 M jusqu'à l'apparition d'une coloration jaune pâle. Ajoutez 5 mL d'empois d'amidon et titrez jusqu'à la disparition de la couleur bleue.

Calculez la concentration de la solution de thiosulfate.

38I-3 Dosage de l'acide ascorbique dans des comprimés de vitamine C par titrage par le bromate de potassium

Discussion

L'acide ascorbique $C_6H_8O_6$ est oxydé quantitativement par le brome en acide déhydroascorbique :



Oxydation de l'acide ascorbique par le brome.

On ajoute un excès non mesuré de bromure de potassium à une solution acidifiée de l'échantillon. La solution est titrée par du bromate de potassium étalon jusqu'à la première apparition permanente de brome ; cet excès est ensuite déterminé par iodométrie à l'aide de thiosulfate de sodium étalon. La totalité du titrage doit être effectuée rapidement pour éviter l'oxydation de l'acide ascorbique par l'oxygène de l'air.

MODE OPÉRATOIRE

Pesez (à ± 1 mg) 3 à 5 comprimés de vitamine C (note 1). Broyez-les dans un mortier et transvasez la poudre dans un pèse-filtre sec. Pesez des prises individuelles de 0,40 à

0,50 g (à ± 0,1 mg) et transférez-les dans des fioles coniques sèches de 250 mL. *À partir de ce point, traitez chaque échantillon séparément.* Dissolvez la prise (note 2) dans 50 mL de H_2SO_4 1,5 M et ajoutez 5 g de KBr. Titrez immédiatement par du $KBrO_3$ étalon jusqu'à la première coloration jaune pâle due à l'excès de Br_2. Notez le volume de $KBrO_3$ utilisé. Ajoutez 3 g de KI et 5 mL d'empois d'amidon ; titrez en retour (note 3) par du $Na_2S_2O_3$ 0,05 M étalon.

Calculez la masse moyenne (en mg) d'acide ascorbique (176,12 g/mol) dans chaque comprimé.

Notes

1. Cette méthode ne s'applique pas aux comprimés de vitamine C à mâcher.
2. Le liant de nombreux comprimés de vitamine C reste en suspension pendant toute l'analyse. Si le liant est de l'amidon, la couleur caractéristique du complexe avec l'iode apparaît dès l'addition de KI.
3. Le volume de thiosulfate nécessaire pour le titrage en retour dépasse rarement quelques millilitres.

38J MÉTHODES POTENTIOMÉTRIQUES

Les mesures potentiométriques sont à la base de méthodes extrêmement sélectives pour l'analyse quantitative de nombreux cations et anions. Une discussion des principes et des applications des mesures potentiométriques se trouve dans le chapitre 21. Ce paragraphe donne des instructions détaillées relatives à l'utilisation des mesures potentiométriques pour localiser des points de fin de titrage volumétriques. On y décrit également une méthode directe de dosage potentiométrique de l'ion fluorure dans l'eau potable et dans la pâte dentifrice.

38J-1 Instructions générales relatives aux titrages potentiométriques

Le mode opératoire suivant s'applique aux méthodes titrimétriques décrites dans ce paragraphe. Avec une électrode indicatrice judicieusement choisie, il peut également s'appliquer à la plupart des méthodes volumétriques décrites dans les paragraphes 38C à 38I.

MODE OPÉRATOIRE

1. Dissolvez l'échantillon dans 50 à 250 mL d'eau. Rincez une paire d'électrodes adéquates à l'eau distillée et plongez-les dans la solution d'échantillon. Installez un système d'agitation magnétique (ou mécanique). Placez la burette pour que le réactif puisse être délivré sans projections.
2. Connectez les électrodes à l'appareil de mesure, enclenchez l'agitation et notez le volume initial de la burette et le potentiel (ou le pH) initial.
3. Notez la valeur mesurée et le volume de la burette après chaque addition de titrant. Au début, ajoutez des volumes relativement grands (environ 5 mL). Avant de procéder à l'addition suivante, attendez que l'appareil de mesure se stabilise à 1 ou 2 mV (ou 0,05 unité de pH) pendant au moins 30 s (note). Estimez le volume de réactif à ajouter d'après la valeur de $\Delta E/\Delta V$ qu'entraîne chaque nouvelle addition. Aux environs immédiats du point d'équivalence, ajoutez le réactif par fractions de

0,1 mL. Continuez le titrage 2 à 3 mL après le point d'équivalence en augmentant les volumes délivrés à mesure que $\Delta E/\Delta V$ diminue.

Note

Le fonctionnement des moteurs d'agitateur peut perturber l'appareil de mesure ; il peut être conseillé de couper le moteur pendant la lecture.

38J-2 Titrage potentiométrique du chlorure et de l'iodure dans un mélange

Discussion

La figure 17-4 (page 411) est une courbe calculée pour le titrage argentimétrique d'un mélange d'ions iodure et chlorure. Lors des premières additions de nitrate d'argent, il ne se forme que de l'iodure d'argent parce que la solubilité de ce sel vaut environ $5 \cdot 10^{-7}$ fois celle du chlorure d'argent. On peut montrer que cette différence de solubilité est suffisante pour que la formation de chlorure d'argent soit retardée jusqu'à ce qu'il ne reste que environ $7 \cdot 10^{-5}$% de l'iodure en solution. Avant le point d'équivalence, la courbe se confond donc avec celle de l'iodure seul (voir figure 17-4). Juste après le point d'équivalence de l'iodure, la concentration en ions argent est déterminée par la concentration en ions chlorure présents en solution et la courbe de titrage se confond avec celle du chlorure seul.

On peut obtenir expérimentalement des courbes qui ressemblent à celles de la figure 17-4 en mesurant le potentiel d'une électrode d'argent plongée dans la solution de l'analyte. Elles permettent donc de doser les deux constituants d'un mélange chlorure-iodure. Cependant, le dosage des mélanges iodure-bromure et bromure-chlorure n'est pas possible parce que les différences de solubilité entre leurs sels d'argent ne sont pas assez grandes. En effet, le sel le plus soluble commence à se former en quantités significatives avant que la précipitation de l'autre sel ne soit complète. L'électrode indicatrice en argent peut être un barreau ou simplement un fil poli. On peut utiliser une électrode au calomel comme référence bien que la diffusion de l'ion chlorure de la jonction puisse entraîner des erreurs par excès. Cette source d'erreur peut être éliminée en plaçant l'électrode au calomel dans une solution de nitrate de potassium mise en contact avec la solution par une jonction électrolytique contenant du KNO_3. On peut également acidifier légèrement la solution d'analyte avec quelques gouttes d'acide nitrique et utiliser une électrode de verre comme électrode de référence car le pH de la solution, et donc le potentiel de cette électrode, restent pratiquement constants au cours du titrage.

Le titrage de mélanges illustre comment un dosage potentiométrique peut présenter plusieurs points de fin de titrage. Le potentiel de l'électrode d'argent varie linéairement avec le pAg. Dès lors, un graphique de ce potentiel en fonction du volume titrant est une courbe expérimentale qui a la même forme que la courbe théorique de la figure 17-4 (les unités de l'ordonnée étant évidemment différentes).

En fait, les courbes expérimentales de titrage des mélanges I^-/Cl^- ne présentent pas la brusque discontinuité que montre la courbe théorique à son premier point d'équivalence (voir figure 17-4). De plus, le volume de nitrate d'argent nécessaire pour atteindre le point de fin de titrage de I^- est généralement plus élevé que prévu. Cet effet résulte de la coprécipitation de AgCl, plus soluble, pendant la formation de AgI. Une surconsommation de réactif caractérise donc la première étape du titrage. Le volume total est très proche du volume correct.

Malgré cette erreur due à la coprécipitation, la méthode potentiométrique s'utilise pour l'analyse de mélanges d'halogénures. Si les quantités d'iodure et de chlorure sont à peu près égales, les erreurs relatives ne dépassent pas 2%.

PRÉPARATION DES RÉACTIFS

1. *Nitrate d'argent 0,05 M.* Suivez les instructions du paragraphe 38D-1.
2. *Jonction de nitrate de potassium.* Courbez un tube de verre de 8 mm de diamètre en forme d'un U dont les branches soient suffisamment longues pour presque toucher le fond de deux béchers de 100 mL. Faites bouillir 50 mL d'eau et ajoutez en agitant 1,8 g d'agar-agar en poudre ; continuez à chauffer et agiter jusqu'à l'obtention d'une suspension uniforme. Dissolvez 12 g de KNO_3 dans la suspension chaude. Laissez un peu refroidir le mélange. Attachez le tube en U avec les ouvertures vers le haut et utilisez un compte-gouttes pour le remplir avec la suspension chaude d'agar-agar. Refroidissez le tube sous un courant d'eau froide afin que le gel se forme. Lorsque le pont n'est pas utilisé, immergez ses extrémités dans du KNO_3 2,5 M.

MODE OPÉRATOIRE

Mettez l'échantillon dans une fiole jaugée de 250 mL propre, mettez au trait avec de l'eau et mélangez bien.

Transférez 50,0 mL de prise dans un bécher de 100 mL et ajoutez 1 ou 2 gouttes de HNO_3 concentré. Mettez environ 25 mL de KNO_3 2,5 M dans un second bécher de 100 mL et couplez les deux béchers à l'aide de la jonction d'agar-agar. Plongez une électrode d'argent dans la solution d'analyte et une électrode de référence au calomel dans l'autre bécher. Titrez par $AgNO_3$ conformément au paragraphe 38J-1. Ajoutez de petits volumes de titrant au voisinage des deux points de fin de titrage.

Portez les données en graphique et déterminez les points de fin de titrage pour les deux ions à doser. Tracez une courbe de titrage théorique, calculée en admettant que les concentrations mesurées des deux constituants sont exactes.

Calculez les masses (en mg) de I^- et de Cl^- contenues dans l'échantillon.

38J-3 Dosage potentiométrique des espèces en solution dans un mélange de carbonates

Discussion

On peut utiliser un système électrode de verre-calomel pour localiser les points de fin de titrage acido-basiques et estimer les constantes de dissociation. Avant de procéder aux titrages, on étalonne le système d'électrodes avec un tampon de pH connu.

L'échantillon est une solution aqueuse préparée à partir d'une ou deux espèces contiguës dans la série $NaHCO_3$, Na_2CO_3 et NaOH (voir paragraphe 16B-2). Le but est de déterminer le(s)quels de ce(s) constituant(s) a(ont) été utilisé(s) pour préparer l'échantillon ainsi que la fraction massique de chaque soluté.

La plupart des échantillons nécessitent un titrage soit par un acide, soit par une base étalon. Quelques-uns nécessitent des titrages séparés, l'un par un acide, l'autre par une base. Le pH de la solution de départ fournit une information concernant le choix du(des) titrant(s) approprié(s) ; l'étude de la figure 16-3 et du tableau 16-2 peuvent servir à interpréter les résultats.

PRÉPARATION DES SOLUTIONS

Solutions étalons de HCl 0,1 M et/ou de NaOH 0,1 M. Suivez les instructions des paragraphes 38C-3 à 38C-7.

MODE OPÉRATOIRE

Mettez l'échantillon dans une fiole jaugée de 250 mL propre. Portez au trait et mélangez bien. Transvasez une petite quantité de l'échantillon dilué dans un bécher et mesurez son pH. Titrez une prise de 50,0 mL à l'aide d'une solution étalon d'acide ou de base (ou peut-être les deux). Utilisez les courbes de titrage obtenues pour choisir le(s) indicateur(s) le(s) mieux adapté(s) au(x) point(s) de fin de titrage et recommencez les titrages avec ceux-ci.

Identifiez les espèces en solution dans l'échantillon et calculez le pourcentage en masse/volume de chacune d'entre elles. Calculez la constante de dissociation approximative de chaque espèce à partir des données de titrage. Estimez la force ionique de la solution et corrigez la constante calculée pour obtenir une valeur plus proche de la constante de dissociation thermodynamique.

38J-4 Dosage potentiométrique direct de l'ion fluorure

Discussion

L'électrode solide indicatrice du fluorure (paragraphe 21D-6) est très utilisée pour doser le fluorure dans une grande variété de matériaux. Les instructions suivantes concernent le dosage de cet anion dans l'eau potable et dans la pâte dentifrice. On utilise un tampon d'ajustement à la force ionique totale (*Total Ionic Strength Adjustment Buffer TISAB*) pour amener les échantillons et les étalons pratiquement à la même force ionique : dès lors, on mesure la *concentration* du fluorure plutôt que son activité. Le pH du tampon est d'environ 5, pH auquel F^- est l'espèce prédominante en solution. Le tampon contient également de l'acide cyclohexylaminedinitrilotétraacétique qui forme des chélates stables avec le fer(III) et l'aluminium(III), ce qui libère l'ion fluorure des complexes qu'il pourrait former avec ces cations.

Revoyez les paragraphes 21D et 21F avant d'entreprendre ces expériences.

PRÉPARATION DES SOLUTIONS

1. *Tampon d'ajustement à la force ionique totale.* Cette solution est disponible sur le marché sous le nom de TISAB.[10] On peut préparer assez de tampon pour 15 à 20 dosages en mélangeant (sous agitation) 57 mL d'acide acétique glacial, 58 g de NaCl, 4 g d'acide cyclohexylaminedinitrilotétraacétique et 500 mL d'eau distillée dans un bécher de 1 L. Refroidissez la solution dans un bain d'eau ou de glace et ajoutez prudemment du NaOH 6 M jusqu'à un pH de 5,0 à 5,5. Ajoutez de l'eau jusqu'à 1 L et stockez dans un flacon en plastique.
2. *Solution étalon de fluorure 100 ppm.* Séchez du NaF à 110°C pendant 2 h. Refroidissez dans un dessiccateur ; pesez ensuite 0,22 g (à ± 0,1 mg) et transférez-les dans une fiole jaugée de 1 L. (*Attention ! NaF est extrêmement toxique.* Lavez *immédiatement* et abondamment à l'eau toute partie du corps qui aurait été en contact avec ce produit). Dissolvez dans l'eau, portez au trait, homogénéisez et conservez dans un flacon en plastique. Calculez la concentration exacte en fluorure en parties par million.

   Des solutions étalons de F^- sont disponibles dans le commerce.

[10] Thermo Electron Corp., Beverly, MA.

MODE OPÉRATOIRE

L'appareillage requis pour cette expérience consiste en une électrode solide indicatrice du fluorure, une électrode au calomel saturé et un pH-mètre. Il faut une électrode au calomel à manchon pour l'analyse de la pâte dentifrice car la mesure s'effectue sur une suspension qui a tendance à colmater la jonction liquide. Le manchon peut être momentanément retiré afin de renouveler l'interface après chaque série de mesures.

Dosage du fluorure dans l'eau potable

Transférez des prises de 50,0 mL d'eau dans des fioles jaugées de 100 mL et portez au trait avec la solution de TISAB.

Préparez une solution à 5 ppm de F^- en diluant 25,0 mL de la solution étalon à 100 ppm dans une fiole jaugée de 500 mL. Transférez des prises de 5,0, 10,0, 25,0 et 50,0 mL de la solution à 5 ppm dans des fioles jaugées de 100 mL, ajoutez 50,0 mL de solution de TISAB et portez au trait avec de l'eau distillée (Ces solutions correspondent à 0,5, 1,0, 2,5 et 5,0 ppm de F^- dans l'échantillon de 50,0 mL d'eau, pas dans la fiole jaugée de 100 mL).

Après les avoir soigneusement rincées et séchées à l'aide de papier filtre, plongez les électrodes dans l'étalon à 0,5 ppm. Agitez mécaniquement pendant 3 min, puis mesurez le potentiel. Répétez l'opération avec les autres étalons et les échantillons.

Portez les potentiels mesurés en fonction du logarithme de la concentration des étalons. Utilisez ce graphique pour déterminer les concentrations en parties par million de fluorure dans l'échantillon.

Dosage du fluorure dans une pâte dentifrice[11]

Pesez (à ± 1 mg) 0,2 g de pâte dentifrice et transférez-les dans un bécher de 250 mL. Ajoutez 50 mL de solution de TISAB et faites bouillir pendant 2 min sous vive agitation. Refroidissez et transvasez quantitativement la suspension dans une fiole jaugée de 100 mL, portez au trait avec de l'eau distillée et homogénéisez. Suivez les instructions données pour l'analyse de l'eau potable en commençant au deuxième paragraphe.

Calculez la concentration en parties par million de F^- dans l'échantillon.

38K MÉTHODES ÉLECTROGRAVIMÉTRIQUES

Le dosage simultané du cuivre et du plomb dans un laiton constitue une illustration classique de l'emploi des méthodes électrogravimétriques d'analyse. On trouve plus d'informations concernant ces méthodes dans le paragraphe 22C.

38K-1 Dosage électrogravimétrique du cuivre et du plomb dans le laiton

Discussion

Cette méthode est basée sur le dépôt du cuivre à l'état métallique sur une cathode, et du plomb sous forme de PbO_2 sur une anode. Dans la première étape, il faut éliminer par filtration l'oxyde d'étain ($SnO_2 \cdot xH_2O$) qui se forme lors du traitement de l'échantillon par l'acide nitrique. Le dioxyde de plomb se dépose quantitativement à l'anode en présence de concentrations élevées en ion nitrate ; le cuivre ne se dépose que partiellement à la cathode dans ces conditions. Par conséquent, il faut

[11] D'après T. S. Light et C. C. Cappuccino, *J. Chem. Educ.*, **1975,** *52,* 247, **DOI** 10.1021/ed052p247.

éliminer l'excès de nitrate lorsque le dépôt de PbO_2 est terminé. Cette opération s'effectue par addition d'urée :

$$6NO_3^- + 6H^+ + 5(NH_2)_2CO \rightarrow 8N_2(g) + 5CO_2(g) + 13H_2O$$

Le cuivre peut ensuite être déposé quantitativement à partir de la solution après avoir réduit la concentration en ion nitrate.

MODE OPÉRATOIRE

Préparation des électrodes

Plongez les électrodes de platine dans du HNO_3 6 M chaud pendant environ 5 min (note 1). Lavez soigneusement à l'eau distillée, rincez avec plusieurs petites portions d'éthanol et séchez dans une étuve à 110°C pendant 2 ou 3 minutes. Refroidissez et pesez les anodes et les cathodes à ± 0,1 mg.

Préparation des échantillons

Il n'est pas nécessaire de sécher l'échantillon. Pesez (à ± 0,1 mg) des prises de 1 g et transférez-les dans des béchers de 250 mL. Posez des verres de montre sur les béchers. Ajoutez prudemment environ 35 mL de HNO_3 6 M (*sous la hotte*). Laissez digérer au moins 30 min ; ajoutez plus d'acide si nécessaire. Évaporez jusqu'à environ 5 mL, mais pas à sec (note 2).

Ajoutez à chaque prise 5 mL de HNO_3 3 M, 25 mL d'eau et un quart de tablette de pulpe de papier filtre ; faites digérer sans bouillir environ 45 min. Filtrez le $SnO_2 \cdot xH_2O$ sur papier filtre de faible porosité (note 3) ; recueillez les filtrats dans des béchers d'électrolyse. Lavez par de nombreuses petites portions de HNO_3 0,3 M chaud pour éliminer les dernières traces de cuivre ; testez l'efficacité du lavage avec quelque gouttes de $NH_3(aq)$. Le volume final du filtrat réuni aux eaux de lavage doit être compris entre 100 et 125 mL ; selon le cas, ajoutez de l'eau ou évaporez la solution pour amener à ce volume.

Électrolyse

Le circuit électrique étant ouvert, fixez la cathode à la borne négative et l'anode à la borne positive de l'appareil d'électrolyse. Enclenchez brièvement l'agitation et vérifiez que les électrodes n'entrent pas en contact. Couvrez les béchers de verres de montre rainurés et commencez l'électrolyse. Maintenez un courant de 1,3 A pendant 35 min.

Rincez les verres de montre et ajoutez à chaque bécher 10 mL de H_2SO_4 3 M puis 5 g d'urée. Maintenez le courant à 2 A jusqu'à ce que les solutions soient incolores. Pour contrôler la fin de l'électrolyse, prélevez une goutte de la solution à l'aide d'un compte-gouttes et mélangez-la avec quelques gouttes de $NH_3(aq)$ dans un petit tube à essai. Si le mélange vire au bleu, rincez le contenu du tube à essai dans le bécher et poursuivez l'électrolyse pendant 10 min. Répétez le test jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de complexe bleu $Cu(NH_3)_4^{2+}$.

Lorsque l'électrolyse est terminée, arrêtez l'agitation mais ne coupez pas le courant. Rincez soigneusement les électrodes à l'eau en les sortant de la solution. Éteignez ensuite l'appareil d'électrolyse (note 4), déconnectez les électrodes et plongez-les dans l'acétone. Séchez les cathodes pendant environ 3 min et les anodes pendant environ 15 min à 110°C. Laissez toutes les électrodes refroidir à l'air et ensuite pesez-les.

Calculez les pourcentages de plomb (note 5) et de cuivre dans le laiton.

Notes

1. On peut aussi éliminer les graisses et les matières organiques en chauffant au rouge les électrodes de platine dans une flamme. Il ne faut plus toucher la surface des électrodes après leur nettoyage car la graisse et l'huile provoquent des dépôts qui adhèrent mal et peuvent se détacher au cours du rinçage ou de la pesée.
2. L'ion chlorure doit être absolument exclu car il attaque l'anode de platine pendant l'électrolyse. Cette réaction n'est pas seulement destructrice, mais elle entraîne aussi des erreurs par excès dans l'analyse du cuivre par suite de la codéposition de platine sur la cathode.
3. Si on le désire, la teneur en étain peut être déterminée séparément par gravimétrie en calcinant $SnO_2 \cdot xH_2O$ en SnO_2.
4. Il est important de maintenir les électrodes sous tension jusqu'à ce qu'elles soient retirées de la solution et lavées. Si cette précaution n'est pas observée, du cuivre peut se redissoudre.
5. L'expérience a montré que le PbO_2 retient de faibles quantités d'humidité et qu'on obtient des résultats plus exacts si on emploie 0,8643 au lieu de 0,8662 comme facteur stœchiométrique.

38L TITRAGES COULOMÉTRIQUES

Dans un titrage coulométrique, le « réactif » est un courant continu constant dont l'intensité est connue exactement. On mesure le temps requis pour que ce courant oxyde ou réduise quantitativement l'analyte (par voie directe ou indirecte). Voir paragraphe 22D-5 pour une discussion de la méthode électroanalytique.

38L-1 Titrage coulométrique du cyclohexène

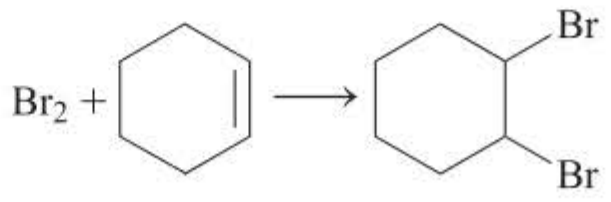
Discussion[12]

De nombreuses oléfines réagissent avec le brome à une vitesse suffisante pour permettre leur titrage direct. La réaction s'effectue en milieu non aqueux avec du mercure(II) comme catalyseur. Une manière commode d'effectuer ce titrage consiste à ajouter un excès d'ion bromure à la solution et à générer du brome à une anode de platine soumise à un courant constant. Les réactions d'électrode sont

$$2Br^- \rightarrow Br_2 + 2e^- \qquad \text{anode}$$

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2(g) \qquad \text{cathode}$$

L'hydrogène produit ne réagit pas assez rapidement avec le brome pour constituer une interférence. Le brome réagit avec une oléfine telle que le cyclohexène pour donner le produit d'addition :



La méthode ampérométrique utilisant des électrodes couplées (voir page 630) permet de détecter le point de fin de titrage. À cet effet, on maintient une différence de

[12] Cette méthode a été décrite par D. H. Evans dans *J. Chem. Educ.* **1968,** *45*(1), 88, **DOI** 10.1021/ed045p88.

potentiel de 0,2 à 0,3 V entre les deux petites électrodes de platine. Ce potentiel est trop faible pour qu'il y ait production d'hydrogène à la cathode. Dès lors, juste avant le point de fin de titrage, la cathode est simplement polarisée et on n'observe aucun courant. Au delà du point de fin de titrage, le premier excès de brome dépolarise la cathode avec passage d'un courant. Les réactions qui se produisent aux électrodes indicatrices couplées sont

$$2Br^- \rightarrow Br_2 + 2e^- \qquad \text{anode}$$

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2(g) \qquad \text{cathode}$$

Le courant est proportionnel à la concentration en brome et se mesure à l'aide d'un microampèremètre.

Une méthode commode pour effectuer plusieurs analyses consiste à commencer par générer suffisamment de brome dans le solvant pour obtenir un courant ampérométrique dont l'amplitude soit aisément mesurable, 20 µA par exemple. On introduit alors une prise d'échantillon, ce qui entraîne une diminution immédiate du courant qui tend vers zéro. On recommence alors à générer du brome, et on mesure le temps nécessaire pour que le courant revienne à 20 µA. Une seconde prise est ensuite ajoutée à la même solution, et on recommence l'opération. On peut ainsi doser plusieurs prises sans changer de milieu.

La méthode suivante permet de doser le cyclohexène dans une solution de méthanol. Elle convient également pour doser d'autres oléfines.

PRÉPARATION DU SOLVANT

Dissolvez environ 9 g de KBr et 0,5 g d'acétate de mercure(II) (note 1) dans un mélange constitué de 300 mL d'acide acétique glacial, 130 mL de méthanol et 65 mL d'eau (quantités pour environ 35 mmol de Br_2) *(**Attention !** les composés du mercure sont extrêmement toxiques et le solvant irrite la peau. En cas de contact accidentel, lavez abondamment la région atteinte à grande eau).*

MODE OPÉRATOIRE

Transférez la prise dans une fiole jaugée de 100 mL, portez au trait avec du méthanol et homogénéisez. La température du méthanol doit être de l'ordre de 18 à 20°C (note 2).

Ajoutez assez de solvant acide acétique-méthanol pour couvrir les deux électrodes dans la cellule d'électrolyse. Appliquez une tension d'environ 0,2 V à l'électrode indicatrice. Activez le système d'électrode génératrice et formez du brome jusqu'à ce que le microampèremètre indique un courant d'environ 20 µA. Arrêtez la formation de brome, notez la valeur du courant à ± 0,1 µA et ramenez le chronomètre du générateur à zéro. Transférez une prise de 10,00 mL dans la cellule ; le courant doit tomber pratiquement à zéro. Réactivez la formation de brome en fractions de plus en plus petites, en enclenchant l'électrode génératrice pendant des durées de plus en plus courtes à mesure que le courant ampérométrique se rapproche de sa valeur initiale, soit 20 µA. Lisez et notez le temps requis pour atteindre cette valeur. Remettez le chronomètre à zéro, introduisez une deuxième prise (en prélevant un volume plus grand si le temps nécessaire au premier titrage était trop court, et inversement) et recommencez l'opération. Titrez plusieurs prises.

Calculez la masse (en mg) de cyclohexène dans l'échantillon.

Notes

1. Les ions mercure(II) catalysent l'addition de Br_2 sur les doubles liaisons oléfiniques.
2. Le coefficient de dilatation du méthanol est de 0,11%/°C : il peut donc en résulter des erreurs volumétriques significatives si la température n'est pas contrôlée.

38M VOLTAMPÉROMÉTRIE

Les principales caractéristiques des méthodes polarographiques et ampérométriques ont été exposées dans le chapitre 23. Deux exemples qui illustrent ces méthodes sont présentés dans ce paragraphe. À ce jour, il y a une très grande diversité dans l'appareillage disponible pour effectuer ces dosages. Il est donc nécessaire de consulter le mode d'emploi du fabricant qui fournit les détails de fonctionnement de l'appareil utilisé.

38M-1 Dosage polarographique du cuivre et du zinc dans le laiton

Discussion

Le pourcentage de cuivre et de zinc dans un échantillon de laiton peut être déterminé par polarographie. Cette méthode convient particulièrement pour des analyses rapides de routine ; toutefois, l'avantage de la rapidité est contrebalancé par une exactitude moindre que celle qu'offrent les méthodes volumétriques ou gravimétriques.

L'échantillon est dissous dans un minimum d'acide nitrique. Il n'est pas nécessaire d'éliminer le $SnO_2 \cdot xH_2O$ produit. L'addition d'un tampon ammoniaque-chlorure d'ammonium entraîne la précipitation de plomb sous forme d'un oxyde basique. Un polarogramme du liquide surnageant présente les deux vagues du cuivre. L'une, située à environ – 0,2 V (vs ECS), correspond à la réduction du cuivre(II) en cuivre(I), et l'autre, à environ – 0,5 V, correspond à sa réduction à l'état métallique. L'analyse est basée sur l'amplitude du courant de diffusion total. La concentration du zinc est déterminée par la hauteur de sa vague à – 1,3 V. Avec les appareils munis d'un compensateur du courant, on mesure l'amplitude des vagues du cuivre à la sensibilité la plus élevée possible. Ces vagues sont alors décalées à l'aide du système de compensation de manière à ce que la vague du zinc puisse être mesurée à la sensibilité optimale.

PRÉPARATION DES SOLUTIONS

1. *Solution de cuivre(II) 2,5 · 10^{-2} M.* Pesez (à ± 1 mg) 0,4 g de fil de cuivre. Dissolvez-le dans 5 mL de HNO_3 concentré (*sous la hotte*). Faites bouillir brièvement pour chasser les oxydes d'azote ; laissez refroidir, diluez avec de l'eau, transférez quantitativement dans une fiole jaugée de 250 mL, portez au trait avec de l'eau et homogénéisez.
2. *Solution de zinc(II) 2,5 · 10^{-2} M.* Séchez du ZnO pour analyse pendant 1 h à 110°C, laissez refroidir dans un dessiccateur et pesez 0,5 g (à ± 1 mg) dans un petit bécher. Dissolvez dans un mélange de 25 mL d'eau et de 5 mL de HNO_3 concentré. Transférez dans une fiole jaugée de 250 mL, portez au trait avec de l'eau et homogénéisez.
3. *Gélatine 0,1%.* Ajoutez environ 0,1 g de gélatine à 100 mL d'eau bouillante.
4. *Tampon ammoniaque-chlorure d'ammonium* (pour environ 15 polarogrammes). Mélangez 27 g de NH_4Cl et 35 mL d'ammoniaque concentré dans assez d'eau distillée pour obtenir environ 500 mL. Cette solution est environ 1 M en NH_3 et 1 M en NH_4^+.

MODE OPÉRATOIRE

Étalonnage

Utilisez une burette pour transférer des portions de 0,00, 1,00, 8,00 et 15,00 mL de Cu(II) étalon dans des fioles jaugées de 50 mL. Ajoutez à chacune 5 mL de solution de gélatine et 30 mL de tampon. Portez au trait et homogénéisez. Préparez une série identique de solutions de Zn(II).

Rincez trois fois la cellule polarographique avec de petits volumes d'une solution de cuivre(II), puis remplissez la cellule. Faites barboter de l'azote dans la solution pendant 10 à 15 minutes pour en chasser l'oxygène. Appliquez un potentiel d'environ – 1,6 V et ajustez la sensibilité pour que le microampèremètre soit pratiquement à fond d'échelle. Relevez un polarogramme de 0 à – 1,5 V (vs ECS). Mesurez le courant limite à un potentiel situé un peu au-delà de la deuxième vague. Calculez le courant de diffusion en soustrayant le courant du blanc (note) au même potentiel. Calculez le rapport i_d/c.

Préparation des prises

Pesez des prises de laiton de 0,10 à 0,15 g (à ± 0,5 mg) dans des béchers de 50 mL, et dissolvez-les dans 2 mL de HNO_3 concentré (*sous la hotte*). Faites bouillir brièvement pour éliminer les oxydes d'azote. Laissez refroidir, ajoutez 10 mL d'eau distillée et transférez quantitativement dans une fiole jaugée de 50 mL ; portez au trait avec de l'eau et homogénéisez.

Transférez 10,00 mL de la solution diluée dans une fiole jaugée de 50,0 mL, ajoutez 5 mL de gélatine et 30 mL de tampon, portez au trait avec de l'eau et homogénéisez.

Analyse

Suivez les instructions du deuxième paragraphe relatif à l'étalonnage. Mesurez les courants de diffusion du cuivre et du zinc.

Calculez le pourcentage de Cu et de Zn dans l'échantillon de laiton.

Note

Des polarogrammes du blanc (c'est-à-dire pour 0 mL d'étalon) doivent être relevés avec les mêmes sensibilités que celles utilisées pour les étalons qui ont la plus faible concentration.

38M-2 Titrage ampérométrique du plomb

Discussion

Les titrages ampérométriques sont discutés dans le paragraphe 23C-4. Dans la manipulation suivante, on détermine la concentration du plomb en le titrant par une solution étalon de dichromate de potassium. La réaction est

$$Cr_2O_7^{2-} + 2Pb^{2+} + H_2O \rightarrow 2PbCrO_4(s) + 2H^+$$

Le titrage peut s'effectuer à l'aide d'une électrode à gouttes de mercure maintenue à 0 ou à – 1,0 V (vs ECS). À 0 V, le courant reste pratiquement nul jusqu'au point de fin de titrage à partir duquel il augmente rapidement par suite de la réduction du dichromate en excès. À – 1,0 V (vs ECS), les ions Pb^{2+} et $Cr_2O_7^{2-}$ sont tous deux réduits. Le courant diminue donc avant le point de fin de titrage (à cause de la diminution progressive de la concentration en ion plomb à mesure de l'addition du titrant), passe par un minimum au point de fin de titrage, et augmente ensuite avec l'excès de dichromate. On localise plus exactement le point de fin de titrage à – 1,0 V dans ces

conditions, malgré l'inconvénient de devoir chasser l'oxygène, ce qui n'est pas le cas pour le titrage à 0 V (vs ECS).

PRÉPARATION DES SOLUTIONS

1. *Électrolyte support* (pour environ 20 titrages). Dissolvez 10 g de KNO_3 et 8,2 g d'acétate de sodium dans environ 500 mL d'eau distillée. Ajoutez de l'acide acétique glacial pour amener le pH à 4,2 (pH-mètre) ; il en faut environ 20 mL.
2. *Gélatine 0,1 %.* Ajoutez 0,1 g de gélatine à 100 mL d'eau bouillante.
3. *Dichromate de potassium 0,01 M.* Utilisez un entonnoir à poudre pour peser environ 0,75 g (à ± 0,5 mg) de $K_2Cr_2O_7$ étalon primaire dans une fiole jaugée de 250 mL. Portez au trait avec de l'eau et homogénéisez.
4. *Jonction de nitrate de potassium.* Voir paragraphe 38J-2.

MODE OPÉRATOIRE

Mettez la prise (note) dans une fiole jaugée de 100 mL ; portez au trait avec de l'eau distillée et homogénéisez. Effectuez le titrage dans un bécher de 100 mL. Placez l'électrode au calomel saturé dans un second bécher de 100 mL et réunissez les deux solutions à l'aide d'une jonction de KNO_3.

Transférez une prise de 10,0 mL de l'échantillon dans le bécher de titrage. Ajoutez 25 mL d'électrolyte support et 5 mL de gélatine. Plongez l'électrode à gouttes de mercure dans la solution d'échantillon. Connectez les deux électrodes au polarographe. Mesurez les courants en appliquant un potentiel de 0 V (vs ECS). Ajoutez $K_2Cr_2O_7$ 0,01 M par fractions de 1 mL ; notez les valeurs du courant et du volume après chaque addition. Continuez le titrage jusqu'à environ 5 mL au-delà du point de fin de titrage. Effectuez les corrections liées aux variations du volume de la solution et portez les données en graphique. Évaluez le volume du point de fin de titrage.

Le courant corrigé est donné par

$$(i_d)_{\text{corr}} = i_d\left(\frac{V+v}{v}\right)$$

où V est le volume initial, v est le volume de réactif ajouté et i_d le courant non corrigé.

Recommencez les titrages à – 1,0 V (vs ECS). Dans ce cas, il faut faire barboter de l'azote dans la solution pendant 10 à 15 minutes avant le titrage, et brièvement après chaque addition de réactif. Le courant d'azote doit évidemment être interrompu pendant les mesures de courant. De nouveau, effectuez les corrections liées à la variation du volume total, portez les données en graphique et déterminez le volume du point de fin de titrage.

Calculez la masse (en mg) de Pb dans l'échantillon.

Note

On peut préparer un stock de solution 0,0400 M en dissolvant 13,5 g de $Pb(NO_3)_2$ pour analyse dans 10 mL de HNO_3 6 M et en portant à 1 L à l'aide d'eau distillée. Les prises devraient contenir 15 à 25 mL de cette solution.

38N MÉTHODES BASÉES SUR LA PHOTOMÉTRIE

Les méthodes d'absorption moléculaire sont discutées dans le chapitre 26. Les instructions suivantes concernent (1) l'utilisation d'une courbe d'étalonnage pour doser le fer dans l'eau, (2) l'utilisation de la méthode des additions connues pour doser le manganèse dans l'acier et (3) la détermination spectrophotométrique du pH d'une solution tampon.

38N-1 Nettoyage et manipulation des cellules

L'exactitude des mesures spectrophotométriques dépend de manière critique de l'utilisation de cellules appariées de bonne qualité qui doivent être calibrées les unes par rapport aux autres à intervalles réguliers afin de détecter les variations résultant de griffes, d'attaques chimiques et d'usure. Il est également important de nettoyer convenablement les faces externes (les fenêtres) avant l'insertion dans le photomètre ou le spectrophotomètre. La meilleure méthode consiste à essuyer chaque fenêtre avec un papier de nettoyage de qualité optique imbibé de méthanol ; l'évaporation du méthanol laisse une fenêtre débarrassée de ses contaminants. Ce procédé est de loin supérieur à celui qui consiste à essuyer la fenêtre avec un papier de nettoyage optique sec qui a tendance à laisser sur la fenêtre un film et un résidu pelucheux.

38N-2 Dosage du fer dans les eaux naturelles

Discussion

Le complexe rouge-orangé que forme le fer(II) avec la phénanthroline-1,10 (orthophénanthroline) peut être utilisé pour doser le fer dans l'eau de distribution. Le réactif est une base faible qui donne naissance en milieu acide à l'ion phénanthrolinium, $phenH^+$. La formation du complexe avec le fer est décrite par l'équation

$$Fe^{2+} + 3phenH^+ \rightleftharpoons Fe(phen)_3^{2+} + 3H^+$$

La structure du complexe est représentée dans le paragraphe 19E-1. La constante d'équilibre de la réaction vaut $2{,}5 \cdot 10^6$ à 25°C. Le fer(II) est complexé quantitativement entre les pH 3 et 9. On recommande habituellement un pH d'environ 3,5 pour prévenir la précipitation de sels de fer tels que les phosphates.

Il faut utiliser un excès d'agent réducteur, tel que l'hydroxylamine ou l'hydroquinone, pour maintenir le fer à l'état +2. Une fois formé, le complexe est très stable.

On peut effectuer le dosage avec un spectrophotomètre réglé à 508 nm ou avec un photomètre équipé d'un filtre vert.

PRÉPARATION DES SOLUTIONS

1. *Solution étalon de fer 0,01 mg/L.* Pesez (à ± 0,2 mg) 0,07 g de $Fe(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ pour analyse et transférez-les dans une fiole jaugée de 1 L. Dissolvez dans 50 mL d'eau contenant 1 à 2 mL d'acide sulfurique concentré ; portez au trait et homogénéisez.
2. *Chlorhydrate d'hydroxylamine* (quantités pour 80 à 90 mesures). Dissolvez 10 g de $H_2NOH \cdot HCl$ dans environ 100 mL d'eau distillée.
3. *Solution d'orthophénanthroline* (quantités pour 80 à 90 mesures). Dissolvez 1,0 g d'orthophénanthroline monohydratée dans environ 1 L d'eau. Chauffez légèrement si nécessaire. Chaque millilitre suffit pour 0,09 mg de Fe au maximum. Ne préparez pas plus de réactif que nécessaire car il fonce au cours du temps et devient dès lors inutilisable.
4. *Acétate de sodium 1,2 M* (quantités pour 80 à 90 mesures). Dissolvez 166 g de $NaOAc \cdot 3H_2O$ dans 1 L d'eau distillée.

MODE OPÉRATOIRE

Préparation de la courbe d'étalonnage

Transférez 25,00 mL de la solution étalon de fer dans une fiole jaugée de 100 mL et 25 mL d'eau distillée dans une seconde fiole jaugée de 100 mL. Ajoutez 1 mL d'hydroxylamine, 10 mL d'acétate de sodium et 10 mL d'orthophénanthroline dans chaque fiole. Laissez reposer pendant 5 minutes. Portez au trait et homogénéisez.

Nettoyez deux cellules photométriques appariées. Rincez chaque cellule avec au moins trois portions de la solution qu'elle doit contenir. Déterminez l'absorbance de l'étalon par rapport au blanc.

Répétez les opérations précédentes avec au moins trois autres volumes de la solution étalon de fer ; essayez de couvrir un domaine d'absorbance compris entre 0,1 et 1,0. Tracez la courbe d'étalonnage.

Dosage du fer

Transférez 10,00 mL de la solution inconnue dans une fiole jaugée de 100 mL ; traitez-la exactement comme les étalons et mesurez son absorbance par rapport au blanc. Modifiez éventuellement le volume transféré afin d'obtenir une valeur d'absorbance située dans le domaine de la courbe d'étalonnage.

Calculez la quantité de fer (en ppm) dans l'échantillon.

38N-3 Dosage du manganèse dans l'acier

Discussion

On peut aisément doser de petites quantités de manganèse par photométrie en oxydant Mn(II) en ion permanganate dont la couleur est intense. Le periodate de potassium est un excellent oxydant à cette fin. La réaction s'écrit

$$5IO_4^- + 2Mn^{2+} + 3H_2O \rightarrow 5IO_3^- + 2MnO_4^- + 6H^+$$

Les solutions de permanganate qui contiennent un excès de periodate sont très stables.

Il n'existe que peu d'interférences à cette méthode. La présence de la plupart des ions colorés peut être compensée à l'aide d'un blanc. Le cérium(III) et le chrome(III) sont gênants : ils réagissent avec le periodate pour former des produits d'oxydation qui absorbent à la longueur d'onde utilisée pour le dosage du permanganate.

La méthode décrite ne s'applique qu'aux aciers qui ne contiennent pas trop de chrome. L'échantillon est dissous dans l'acide nitrique. Le carbone de l'acier est oxydé par le persulfate. L'interférence du fer(III) est éliminée par complexation avec l'acide phosphorique. La méthode des additions connues (voir paragraphe 8D-3) est utilisée pour établir la relation entre l'absorbance et la quantité de manganèse dans l'échantillon.

Pour les mesures d'absorbance, on peut utiliser un spectrophotomètre réglé à 525 nm ou un photomètre équipé d'un filtre vert.

PRÉPARATION DES SOLUTIONS

Solution étalon de manganèse(II) (quantités pour plusieurs centaines d'analyses). Pesez 0,1 g (à ± 0,1 mg) de manganèse dans un bécher de 50 mL, et dissolvez-le dans environ 10 mL de HNO_3 6 M (*sous la hotte*). Faites bouillir doucement pour éliminer les oxydes d'azote. Laissez refroidir, puis transférez quantitativement la

solution dans une fiole jaugée de 1 L. Portez au trait avec de l'eau et homogénéisez. Lorsque le manganèse contenu dans 1 mL de cette solution étalon, après transformation en permanganate, est ajouté à un volume de 50 mL, l'absorbance augmente d'environ 0,09.

MODE OPÉRATOIRE

Il n'est pas nécessaire de sécher de l'échantillon. S'il porte des traces de graisse, rincez-le à l'acétone et séchez brièvement. Pesez (à ± 0,1 mg) des prises (note 1) et transférez-les dans des béchers de 150 mL. Ajoutez environ 50 mL de HNO_3 6 M et faites bouillir doucement (*sous la hotte*) ; un chauffage de 5 à 10 min devrait suffire. Ajoutez prudemment environ 1 g de persulfate d'ammonium et faites à nouveau bouillir doucement pendant 10 à 15 min. Si la solution est rose ou présente un dépôt de MnO_2, ajoutez 1 mL de NH_4HSO_3 (ou 0,1 g de $NaHSO_3$) et chauffez pendant 5 min. Laissez refroidir ; transférez quantitativement (note 2) dans une fiole jaugée de 250,0 mL. Portez au trait avec de l'eau et homogénéisez. Utilisez une pipette de 20,00 mL pour transférer trois prises de chaque échantillon dans des béchers. Opérez de la manière suivante :

Prise	Volume de H_3PO_4 à 85%/mL	Volume de Mn étalon/mL	Masse de KIO_4/g
1	5	0,00	0,4
2	5	5,00 (note 3)	0,4
3	5	0,00	0,0

Faites bouillir doucement chaque solution pendant 5 min, laissez refroidir et transférez quantitativement dans une fiole jaugée de 50 mL. Homogénéisez. Mesurez l'absorbance des prises 1 et 2 en utilisant la prise 3 comme blanc (note 4).

Calculez le pourcentage de manganèse dans l'échantillon.

Notes

1. La taille de l'échantillon dépend de sa teneur en manganèse ; consultez l'assistant.
2. Si la solution est trouble, filtrez-la lors du transfert dans la fiole jaugée.
3. Le volume de l'addition connue est dicté par l'absorbance de l'échantillon. Il est utile de l'estimer au préalable en oxydant environ 20 mL, en diluant à environ 50 mL et en mesurant l'absorbance.
4. On peut utiliser un seul blanc pour toutes les mesures à condition que les masses des échantillons se situent dans une fourchette de 50 mg.

38N-4 Détermination spectrophotométrique du pH

Discussion

On détermine le pH d'un tampon inconnu en y ajoutant un indicateur acido-basique et en mesurant l'absorbance de la solution résultante. Comme les spectres des formes acide et basique de l'indicateur se recouvrent partiellement, il est nécessaire d'évaluer au préalable les coefficients d'absorption molaire individuels de chacune des deux formes à deux longueurs d'onde. Voir page 733 pour une discussion plus approfondie.

Le rapport entre les concentrations des deux formes du vert de bromocrésol en solution aqueuse est déterminé par l'équilibre

$$HIn + H_2O \rightleftharpoons In^- + H_3O^+$$

pour lequel

$$K_a = \frac{[H_3O^+][In^-]}{[HIn]} = 1,6 \cdot 10^{-5}$$

La détermination spectrophotométrique de $[In^-]$ et de [HIn] permet de calculer $[H_3O^+]$ et donc le pH.

PRÉPARATION DES SOLUTIONS

1. *Vert de bromocrésol* $1,0 \cdot 10^{-4}$ *M* (quantités pour environ 5 dosages). Dissolvez 40,0 mg (à ± 0,1 mg) du sel de sodium du vert de bromocrésol (720 g/mol) dans l'eau et portez au trait dans une fiole jaugée de 500 mL. Homogénéisez.
2. *HCl 0,5 M.* Portez 4 mL de HCl concentré à environ 100 mL avec de l'eau.
3. *NaOH 0,4 M.* Portez 7 mL de NaOH 6 M à environ 100 mL avec de l'eau.

MODE OPÉRATOIRE

Mesure des spectres d'absorption individuels

Transférez des prises de 25,00 mL de la solution de vert de bromocrésol dans deux fioles jaugées de 100 mL. Ajoutez à l'une 25 mL de HCl 0,5 M et à l'autre 25 mL de NaOH 0,4 M. Portez au trait et homogénéisez.

Mesurez les spectres d'absorption des formes acide et basique de l'indicateur entre 400 et 600 nm en utilisant de l'eau comme blanc. Notez les valeurs d'absorbance tous les 10 nm et à des intervalles plus petits si c'est nécessaire pour déterminer les maxima et minima. Déterminez les coefficients d'absorption molaire de HIn et de In^- aux longueurs d'onde correspondant à leurs maxima d'absorption.

Détermination du pH d'un tampon inconnu

Transférez 25,00 mL de la solution stock de vert de bromocrésol dans une fiole jaugée de 100 mL. Ajoutez 50,00 mL de tampon inconnu, portez au trait et homogénéisez. Mesurez l'absorbance de la solution diluée aux longueurs d'onde pour lesquelles les coefficients d'absorption molaire ont été calculés.

Calculez le pH du tampon.

38O FLUORESCENCE MOLÉCULAIRE

Le phénomène de fluorescence ainsi que ses applications analytiques ont été discutés dans le chapitre 27. Les instructions suivantes concernent le dosage de la quinine dans les boissons, dans lesquelles la teneur est généralement comprise entre 25 et 60 ppm.

38O-1 Dosage de la quinine dans les boissons[13]

Discussion

Les solutions de quinine deviennent très fluorescentes lorsqu'elles sont excitées par un rayonnement de 350 nm. L'intensité relative du pic fluorescent situé à 450 nm fournit une méthode idéale pour doser la quinine dans les boissons. Il faut effectuer des mesures préliminaires afin de déterminer le domaine de concentration dans lequel l'intensité de la fluorescence est pratiquement linéaire. L'échantillon est ensuite dilué de manière à ce que les mesures se trouvent dans ce domaine.

PRÉPARATION DES SOLUTIONS

1. *Acide sulfurique 0,05 M.* Ajoutez 17 mL de H_2SO_4 6 M à 2 L d'eau distillée.
2. *Étalon de sulfate de quinine 1 ppm.* Pesez (à ± 0,5 mg) 0,100 g de sulfate de quinine, transférez-les dans une fiole jaugée de 1 L et portez au trait avec du H_2SO_4 0,05 M (pour 60 à 70 analyses). Homogénéisez. Transférez 10,00 mL de cette solution dans une autre fiole jaugée de 1 L, portez de nouveau au trait avec H_2SO_4 0,05 M et homogénéisez. Cette dernière solution contient 1 ppm de quinine ; elle doit être préparée quotidiennement et entreposée à l'obscurité lorsqu'elle n'est pas utilisée.

MODE OPÉRATOIRE

Détermination du domaine de concentration utilisable

Réglez le fluorimètre à la longueur d'excitation de 350 nm. Pour déterminer le domaine de travail approprié, mesurez l'intensité de fluorescence relative de l'étalon à 1 ppm à une longueur d'onde d'émission de 450 nm (ou avec un filtre adéquat qui transmet dans ce domaine). Utilisez un cylindre gradué pour diluer 10 mL de la solution à 1 ppm avec 10 mL de H_2SO_4 0,05 M ; mesurez à nouveau la fluorescence relative. Répétez la dilution et la mesure jusqu'à ce que l'intensité relative s'approche de celle d'un blanc constitué de H_2SO_4 0,05 M. Faites un graphique des données et choisissez le domaine optimal (c'est-à-dire le domaine où la courbe est linéaire).

Préparation d'une courbe d'étalonnage

Utilisez de la verrerie jaugée pour préparer 3 ou 4 étalons qui couvrent la région linéaire ; mesurez l'intensité de fluorescence pour chacun d'entre eux. Portez les données en graphique.

Analyse

Diluez l'échantillon inconnu avec H_2SO_4 0,05 M de manière à ce que l'intensité de fluorescence se situe dans le domaine d'étalonnage.

Calculez la concentration (en ppm) en quinine présente dans l'échantillon.

38P SPECTROSCOPIE ATOMIQUE

Plusieurs méthodes d'analyse basées sur la spectroscopie atomique sont présentées dans le chapitre 28. L'une d'elles est l'absorption atomique qui est illustrée dans l'expérience suivante.

[13] Ces instructions sont adaptées de J. E. O'Reilly, *J. Chem. Educ.* **1975,** *52*(9), 610, **DOI** 10.1021/ed052p610.

38P-1 Dosage du plomb dans le laiton par spectroscopie d'absorption atomique

Discussion

Les laitons et les autres alliages à base de cuivre contiennent de 0 à environ 10% de plomb ainsi que de l'étain et du zinc. La spectroscopie d'absorption atomique permet d'effectuer le dosage quantitatif de ces éléments. L'exactitude de cette méthode n'est pas aussi bonne que celle que l'on peut atteindre par voie gravimétrique ou volumétrique, mais le temps nécessaire pour obtenir l'information analytique est beaucoup plus court.

L'échantillon pesé est dissous dans un mélange d'acides nitrique et chlorhydrique, ce dernier étant nécessaire pour empêcher la précipitation de l'étain sous forme d'acide métastannique $SnO_2 \cdot xH_2O$. Après dilution adéquate, on atomise l'échantillon dans une flamme et on mesure l'absorption du rayonnement émis par une lampe à cathode creuse.

PRÉPARATION DES SOLUTIONS

Solution étalon de plomb 100 mg/L. Séchez du $Pb(NO_3)_2$ pour analyse pendant 1 h à 110°C. Laissez refroidir ; pesez (à ± 0,1 mg) 0,17 g et transférez-les dans une fiole jaugée de 1 L. Dissolvez dans un mélange de 5 mL d'eau et de 1 à 3 mL de HNO_3 concentré. Portez au trait avec de l'eau distillée et homogénéisez.

MODE OPÉRATOIRE

Pesez des prises de l'échantillon (note 1) et transférez-les dans des béchers de 150 mL. Couvrez de verres de montre et dissolvez ensuite (*sous la hotte*) dans un mélange constitué d'environ 4 mL de HNO_3 concentré et 4 mL de HCl concentré (note 2). Faites bouillir doucement pour éliminer les oxydes d'azote. Laissez refroidir ; transférez quantitativement les solutions dans des fioles jaugées de 250 mL, portez au trait avec de l'eau et homogénéisez.

Utilisez une burette pour introduire des volumes de 0, 5, 10, 15 et 20 mL de la solution étalon de plomb dans des fioles jaugées individuelles de 50 mL. Ajoutez à chacune 4 mL de HNO_3 concentré et 4 mL de HCl concentré, portez au trait avec de l'eau et homogénéisez.

Transférez des prises de 10,00 mL de chaque échantillon dans des fioles jaugées de 50 mL, ajoutez 4 mL de HNO_3 concentré et 4 mL de HCl concentré, portez au trait avec de l'eau et homogénéisez.

Réglez le monochromateur à 283,3 nm et mesurez l'absorbance de chaque étalon et de l'échantillon à cette longueur d'onde. Faites au moins 3 lectures (il est préférable d'en faire plus) pour chaque mesure.

Portez les données d'étalonnage en graphique. Calculez le pourcentage de plomb dans le laiton.

Notes

1. La masse de l'échantillon dépend de la teneur en plomb du laiton et de la sensibilité de l'appareil utilisé pour les mesures d'absorption. L'échantillon doit contenir de 6 à 10 mg de Pb. Consultez l'assistant.
2. Les laitons riches en étain nécessitent une plus grande quantité de HCl pour éviter la formation d'acide métastannique. Les échantillons dilués peuvent devenir troubles lors d'un entreposage prolongé ; une légère turbidité n'exerce que peu d'effet sur le dosage du plomb.

38P-2 Dosage du sodium, du potassium et du calcium dans les eaux minérales par spectroscopie d'émission atomique

Discussion

Une méthode commode de dosage des métaux alcalins et alcalino-terreux dans l'eau ou le sérum sanguin se base sur les spectres caractéristiques émis par ces éléments lorsqu'ils sont aspirés dans une flamme gaz naturel-air. Les instructions suivantes s'appliquent au dosage des trois éléments dans des échantillons d'eau. On utilise des **tampons spectrochimiques** (page 799) pour minimiser l'effet de chaque élément sur l'intensité d'émission des autres.

Un **tampon spectrochimique** est une substance qui est ajoutée en grand excès aux échantillons et aux étalons pour masquer l'effet d'espèces contenues dans la matrice et donc minimiser les interférences (voir paragraphe 8D-3).

PRÉPARATION DES SOLUTIONS

1. *Solution étalon de calcium environ 500 ppm.* Séchez du $CaCO_3$ pendant 1 h à 110°C. Laissez refroidir dans un dessiccateur ; pesez (à ± 1 mg) 1,25 g et transférez-le dans un bécher de 600 mL. Ajoutez environ 200 mL d'eau distillée et environ 10 mL de HCl concentré ; couvrez le bécher d'un verre de montre pendant l'addition de l'acide afin d'éviter les pertes dues aux projections. Lorsque la réaction est terminée, transférez quantitativement la solution dans une fiole jaugée de 1 L, portez au trait et homogénéisez.
2. *Solution étalon de potassium environ 500 ppm.* Séchez du KCl pendant 1 h à 110 °C. Laissez refroidir ; pesez (à ± 1 mg) environ 0,95 g et transférez-le dans une fiole jaugée de 1 L. Dissolvez dans l'eau distillée, portez au trait et homogénéisez.
3. *Solution étalon de sodium environ 500 ppm.* Effectuez les mêmes opérations qu'en 2. en pesant 1,25 g (à ± 1 mg) de NaCl séché.
4. *Tampon spectrochimique pour le dosage du calcium.* Préparez environ 100 mL d'une solution qui a été saturée successivement en NaCl, KCl et $MgCl_2$ dans l'ordre.
5. *Tampon spectrochimique pour le dosage du potassium.* Préparez environ 100 mL d'une solution qui a été saturée successivement en NaCl, $CaCl_2$ et $MgCl_2$ dans l'ordre.
6. *Tampon spectrochimique pour le dosage du sodium.* Préparez environ 100 mL d'une solution qui a été saturée successivement en $CaCl_2$, KCl et $MgCl_2$ dans l'ordre.

MODE OPÉRATOIRE

Préparation des courbes d'étalonnage

Ajoutez 5,00 mL du tampon spectrochimique approprié à une série de fioles jaugées de 100 mL. Ajoutez des volumes d'étalon de manière à obtenir des solutions dont les concentrations sont comprises entre 0 et 10 ppm en cation à doser. Portez au trait avec de l'eau et homogénéisez.

Mesurez l'intensité d'émission de chaque solution, en effectuant au moins trois lectures pour chacune. Aspirez de l'eau distillée entre chaque série de mesures. Corrigez les valeurs moyennes en tenant compte de la luminosité ambiante et établissez une courbe d'étalonnage à partir des données.

Répétez les opérations pour les deux autres cations.

Analyse d'un échantillon d'eau.

Préparez des prises d'échantillon comme indiqué pour la préparation des courbes d'étalonnage. Si nécessaire, utilisez la solution connue pour étalonner l'appareil, puis

mesurez l'intensité d'émission des prises. Corrigez les données pour tenir compte du bruit de fond. Déterminez la concentration en cation dans l'échantillon par comparaison avec la courbe étalon.

38Q APPLICATIONS DES RÉSINES ÉCHANGEUSES D'IONS

38Q-1 Séparation de cations

L'utilisation des résines échangeuses d'ions pour séparer des espèces ioniques de charge opposée est discutée dans le paragraphe 31D. Les instructions suivantes concernent une séparation par échange d'ions du nickel(II) et du zinc(II) basée sur la transformation sélective des ions zinc en complexes chloro chargés négativement. Après séparation, chaque cation est dosé par titrage par l'EDTA.

Discussion

La séparation des deux cations est basée sur la différence entre leur tendance à former des complexes anioniques. Des complexes chlorozincate(II) stables (tels que $ZnCl_3^-$ et $ZnCl_4^{2-}$) se forment dans l'acide chlorhydrique 2 M et sont retenus par une résine échangeuse d'anion. Par contre, le nickel(II) n'est guère complexé dans ce milieu et n'est pas retenu sur cette colonne. Lorsque la séparation est terminée, une élution par de l'eau dissocie efficacement les complexes chloro, ce qui permet de récupérer le zinc.

Le nickel et le zinc sont dosés par titrage par de l'EDTA étalon à pH 10. Le noir d'ériochrome T est l'indicateur employé pour le titrage du zinc. Le rouge de bromopyrogallol ou le murexide sont utilisés pour le titrage du nickel.

PRÉPARATION DES SOLUTIONS

1. *Étalon d'EDTA.* Voir paragraphe 38E-2.
2. *Tampon à pH 10.* Voir paragraphe 38E-1.
3. *Noir d'ériochrome T.* Voir paragraphe 38E-1.
4. *Rouge de bromopyrogallol* (quantités pour 100 titrages). Dissolvez 0,5 g d'indicateur solide dans 100 mL d'éthanol à 50% (*v/v*).
5. *Murexide.* La poudre contient environ 0,2% (*m/m*) d'indicateur dans du NaCl. Il en faut environ 0,2 g par titrage. On utilise une préparation solide parce que les solutions de cet indicateur sont très instables.

PRÉPARATION DES COLONNES ÉCHANGEUSES D'IONS

Une colonne échangeuse d'ions est un cylindre de 25 à 40 cm de long et de 1 à 1,5 cm de diamètre. Le robinet situé au bas de la colonne permet de régler le débit du liquide. Une burette peut servir de colonne. Il est recommandé de préparer deux colonnes afin de traiter simultanément deux prises.

Insérez dans le bas un tampon de laine de verre pour retenir les particules de résine. Remplissez d'eau sur environ 10 cm. Introduisez ensuite petit à petit de la résine échangeuse d'anion du type base forte (note) jusqu'à obtenir une colonne de 10 à 15 cm. Lavez avec environ 50 mL de NH_3 6 M, puis avec 100 mL d'eau et 100 mL de HCl 2 M. À la fin de cette série d'opérations, il faut arrêter l'écoulement de manière à ce que le niveau du liquide reste à environ 1 cm au-dessus de la colonne de résine. *À aucun moment, le niveau du liquide ne peut descendre en dessous du sommet de la zone contenant la résine.*

Note

On peut utiliser l'amberlite CG 400 ou son équivalent.

MODE OPÉRATOIRE

Transférez l'échantillon, qui doit contenir entre 2 et 4 mmol de Ni^{2+} et de Zn^{2+}, dans une fiole jaugée de 100 mL. Ajoutez 16 mL de HCl 12 M, portez au trait avec de l'eau distillée et homogénéisez. La solution résultante est environ 2 M en acide. Transférez sur la colonne 10,00 mL de la solution diluée. Placez une fiole conique de 250 mL sous la colonne et laissez s'écouler lentement la solution jusqu'à ce que le niveau du liquide soit à peine au-dessus de la résine. Rincez l'intérieur de la colonne avec plusieurs portions de 2 à 3 mL de HCl 2 M ; ramenez le niveau du liquide juste au-dessus de la surface de la résine après chaque lavage. Éluez le nickel avec environ 50 mL de HCl 2 M à un débit de 2 à 3 mL/min.

Éluez le Zn^{2+} en faisant passer environ 100 mL d'eau sur la colonne avec le même débit ; recueillez le liquide dans une fiole conique de 500 mL.

Titrage du nickel

Évaporez à sec la solution contenant le nickel pour éliminer l'excès de HCl. Évitez les surchauffes, le $NiCl_2$ restant ne pouvant se décomposer en NiO. Dissolvez le résidu dans 100 mL d'eau distillée et ajoutez 10 à 20 mL de tampon à pH 10. Ajoutez 15 gouttes de rouge de bromopyrogallol ou 0,2 g de murexide. Titrez jusqu'au changement de couleur (de bleu à pourpre pour le rouge de bromopyrogallol, de jaune à pourpre pour le murexide).

Calculez la masse de nickel (en mg) dans l'échantillon.

Titrage du zinc

Ajoutez 10 à 20 mL de tampon à pH 10 et 1 à 2 gouttes de noir d'ériochrome T à l'éluat. Titrez avec la solution étalon d'EDTA jusqu'au virage du rouge au bleu.

Calculez la masse de zinc (en mg) dans l'échantillon.

38Q-2 Dosage du magnésium par chromatographie sur échangeur d'ions

Discussion

On peut doser l'hydroxyde de magnésium dans les comprimés de lait de magnésie en dissolvant l'échantillon dans un minimum d'acide et en diluant jusqu'à un volume connu. L'excès d'acide est déterminé par le titrage, par une base étalon, de plusieurs prises de l'échantillon dilué. D'autres prises sont passées sur une colonne échangeuse d'ions où le magnésium est retenu et remplacé en solution par une quantité chimiquement équivalente d'ions H^+ :

$$Mg^{2+} + 2H^+_{rés} \rightarrow Mg^{2+}_{rés} + 2H^+$$

L'acide recueilli dans l'éluat est ensuite titré ; la différence entre les volumes de base nécessaires pour les deux séries de titrages est proportionnelle à la quantité d'ions magnésium dans l'échantillon. La quantité nette de H^+ vaut en effet deux fois celle de Mg^{2+}.

MODE OPÉRATOIRE

Préparez environ 1 L de NaOH 0,05 M. Étalonnez cette solution à l'aide de portions d'hydrogénophtalate de potassium (KHP) de qualité étalon primaire séchées et pesées ; utilisez des échantillons d'environ 0,4 g (à ± 0,1 mg) de KHP pour chaque étalonnage.

Notez le nombre de comprimés de votre échantillon. Transférez les comprimés dans une fiole jaugée de 500 mL propre (note 1). Dissolvez-les dans un volume minimum de HCl 3 M (4 à 5 mL par comprimé doivent suffire). Portez ensuite au trait avec de l'eau distillée et homogénéisez.

Titrez l'acide libre de plusieurs prises de 15,00 mL de l'échantillon dissous ; la phénolphtaléine est un indicateur satisfaisant.

Conditionnez chaque colonne avec environ 15 mL de HCl 3 M (note 2), puis par 3 portions de 15 mL d'eau distillée. *Ne laissez jamais le niveau du liquide descendre en dessous du sommet de la résine.*

Chargez chaque colonne d'une prise de 15,00 mL d'échantillon. Éluez avec de l'eau à une vitesse de 2 à 3 mL/min. Recueillez l'éluat et les eaux de lavage dans une fiole conique. Répétez avec les autres prises (note 3).

Titrez les échantillons élués (avec leurs eaux de lavage) par la base étalon. Corrigez le volume total en tenant compte de ce qui a été utilisé pour titrer l'acide libre et calculez la masse (en mg) de $Mg(OH)_2$ dans chaque comprimé.

Notes

1. L'échantillon se dissout plus rapidement si les comprimés sont d'abord broyés dans un mortier. Si vous choisissez cette alternative, vous aurez besoin de connaître (a) la masse totale de vos comprimés et (b) la fraction de l'échantillon broyé que vous transférez dans la fiole jaugée.
2. Les volumes des prises et ceux des bases impliqués dans tous les titrages doivent être mesurés avec le plus grand soin (à ± 0,01 mL). *Les autres volumes peuvent et doivent être seulement approximatifs.*
3. Une burette de 25 mL remplie sur une hauteur d'environ 15 cm avec une résine échangeuse de cations Dowex-50 constitue une colonne satisfaisante. Il est recommandé de la reconditionner après 4 à 5 élutions.

38R CHROMATOGRAPHIE GAZ-LIQUIDE

Comme on l'a indiqué dans le chapitre 32, la chromatographie gaz-liquide permet de séparer les constituants de mélanges complexes. Les instructions suivantes concernent le dosage de l'éthanol dans les boissons.

38R-1 Dosage de l'éthanol dans les boissons par chromatographie gazeuse[14]

Il est commode de doser l'éthanol en solution aqueuse par chromatographie gazeuse. La méthode peut être facilement appliquée à la mesure du *degré* des boissons alcooliques. Par définition, le degré alcoolique d'un liquide est égal à deux fois sa fraction volumique en éthanol à 15°C.

[14] Adapté d'après J. J. Leary, *J. Chem. Educ.* **1983,** *60*, 675, **DOI** 10.1021/ed060p675.

Le mode opératoire se rapporte à une colonne Poropack de 0,5 m de longueur et de 8 mm de diamètre extérieur, dont la granulométrie est de 80 à 100 mesh. On utilise un détecteur à conductivité thermique. (L'ionisation de flamme ne convient pas en raison de son insensibilité à l'eau.)

Le dosage est basé sur une courbe d'étalonnage obtenue en portant le rapport de l'aire sous le pic de l'éthanol à l'aire sous le pic (éthanol + eau) en fonction de la fraction volumique de l'éthanol :

$$\%\ \text{vol EtOH} = \frac{\text{vol EtOH}}{\text{vol solution}} \times 100\%$$

En pratique, cette relation n'est pas tout à fait linéaire. On peut citer au moins deux raisons pour expliquer sa courbure. D'abord, le détecteur à conductivité thermique répond linéairement aux rapports de masse plutôt qu'aux rapports de volume. Ensuite, aux concentrations élevées mises en œuvre, les volumes d'eau et d'éthanol ne sont pas strictement additifs, comme l'exigerait la stricte linéarité.

PRÉPARATION DES ÉTALONS

Utilisez une burette pour délivrer 10,00, 20,00, 30,00 et 40,00 mL d'éthanol absolu dans des fioles jaugées de 50,00 mL (note). Portez au trait avec de l'eau distillée et homogénéisez.

Note

Le coefficient de dilatation de l'éthanol est environ cinq fois plus grand que celui de l'eau. Lors des mesures de volume, il est donc nécessaire de maintenir à ± 1°C la température des solutions utilisées dans cette manipulation.

MODE OPÉRATOIRE

Les conditions opératoires suivantes conduisent à des chromatogrammes satisfaisants pour ce dosage :

Température de la colonne	100°C
Température du détecteur	130°C
Température du système d'injection	120°C
Courant d'alimentation du pont	100 mA
Débit	60 mL/min

Injectez 1 µL d'étalon à 20% (*v/v*) et enregistrez le chromatogramme. Des chromatogrammes supplémentaires permettent de régler la vitesse de l'enregistreur graphique pour que le pic de l'eau s'étale à mi-hauteur sur environ 2 mm. Faites ensuite varier le volume d'échantillon ajouté ainsi que la sensibilité du détecteur jusqu'à obtenir des pics d'au moins 40 mm de hauteur. Relevez alors dans les mêmes conditions les chromatogrammes des autres étalons (y compris ceux de l'eau pure et de l'éthanol pur). Mesurez les aires sous chaque pic et portez le rapport $\text{aire}_{\text{EtOH}}/(\text{aire}_{\text{EtOH}} + \text{aire}_{\text{H2O}})$ en fonction de la fraction volumique de l'éthanol.

Enregistrez les chromatogrammes de l'échantillon. Calculez-en la fraction volumique en éthanol.

Glossaire

A

Absorbance, *A* Logarithme du rapport entre la puissance initiale P_0 d'un faisceau de rayonnement et sa puissance P après qu'il ait traversé un milieu absorbant. $A = \log P_0/P = -\log T$.

Absorption Incorporation d'une substance dans une autre substance ; s'utilise également pour décrire l'atténuation du rayonnement électromagnétique qui traverse un milieu.

Absorption atomique Processus au cours duquel des atomes non excités, dans une flamme, un four ou un plasma, absorbent le rayonnement caractéristique d'une source.

Absorption de rayonnement électromagnétique Processus au cours duquel un rayonnement électromagnétique amène des atomes ou des molécules à un état excité ; l'énergie absorbée se dissipe, habituellement sous forme de chaleur ou de photons, lors de la relaxation qui suit.

Absorption moléculaire Absorption de rayonnement ultraviolet, visible et infrarouge résultant de transitions moléculaires quantifiées.

Absorption primaire Absorption du faisceau d'excitation en spectrométrie de fluorescence ou de phosphorescence. Voir *auto-désactivation*.

Acide Espèce capable de céder un(des) proton(s) à une substance susceptible de les accepter (une base).

Acide aminé Acide faible organique qui contient un groupement amine basique ; dans les acides aminés extraits des protéines, le groupement amine est en position α par rapport au groupement acide carboxylique.

Acide éthylènediaminetétraacétique, EDTA Probablement le réactif le plus polyvalent utilisé dans les titrages complexométriques ; forme des chélates avec la plupart des cations.

Acides et bases de Brönsted-Lowry Concept du comportement acido-basique selon lequel un acide est défini comme un donneur de proton et une base comme un accepteur de proton ; lorsqu'un acide perd un proton, il se transforme en un accepteur potentiel de proton qui est la *base conjuguée* de cet acide.

Acides et bases polyfonctionnels Espèces qui contiennent plus d'un groupement fonctionnel acide ou basique.

Acides faibles et bases faibles Acides et bases qui ne sont que partiellement dissociés dans un solvant donné. Voir *solvant discriminant.*

Acides forts et bases fortes Acides et bases qui sont complètement dissociés dans un solvant donné. Voir *nivellement.*

Activateur Espèce introduite pour qu'une enzyme puisse exprimer son activité catalytique. Voir *inhibiteur.*

Activité, *a* Concentration effective d'une espèce qui participe à un équilibre chimique ; elle est égale au produit de la concentration molaire de l'espèce par son coefficient d'activité.

Adsorption Processus dans lequel une substance est retenue physiquement à la surface d'un solide.

Adsorption superficielle Rétention d'une espèce normalement soluble à la surface d'un solide.

Agar-agar Polysaccharide qui, dissous dans une solution d'électrolyte, y forme un gel conducteur ; utilisé dans les *jonctions électrolytiques* pour maintenir le contact électrique en prévenant tout mélange entre les deux compartiments de composition différente.

Agent chélatant Substance possédant plusieurs sites susceptibles de former des liaisons coordinatives avec des ions métalliques ; ces liaisons conduisent généralement à la formation de cycles à cinq ou à six atomes.

Agent masquant Réactif qui se combine avec une espèce interférante et l'empêche ainsi de fausser l'analyse.

Agent protecteur En spectroscopie atomique, espèce qui forme des complexes solubles avec l'analyte de manière à éviter qu'il ne forme des composés peu volatils.

Alliage de Arnd Alliage cuivre-magnésium utilisé pour réduire les nitrates et nitrites en ammoniac dans des solutions quasi neutres.

Alliage de Devarda Alliage de cuivre, aluminium et zinc utilisé pour réduire les nitrates et nitrites en ammoniac en milieu basique.

Alpha, α Rapport entre la concentration d'une espèce particulière et la concentration analytique du soluté dont elle est dérivée.

Alumine Nom usuel de l'oxyde d'aluminium. À l'état finement divisé, on l'utilise comme phase stationnaire en chromatographie d'adsorption ; s'emploie également comme support de phase stationnaire liquide en CLHP.

Amiante Matériau fibreux dont certaines variétés sont cancérigènes ; utilisé jadis comme milieu filtrant des *creusets de Gooch* mais soumis actuellement à une stricte réglementation.

Amidon soluble Nom commun du β-amylose, extrait de l'amidon commun, dont les suspensions aqueuses sont utilisées comme indicateur spécifique pour l'iode.

Amine Dérivé de l'ammoniac dans lequel un (ou plusieurs) groupement(s) organique(s) remplace(nt) l'hydrogène. Amine primaire : RNH_2.

Amortisseur à air Dispositif qui permet d'arrêter plus rapidement les oscillations du fléau d'une balance analytique.

Ampérostat Générateur de courant constant, dont la valeur peut être sélectionnée et reste indépendante des variations éventuelles de la tension de la cellule lors d'un titrage coulométrique.

Amplificateur opérationnel Instrument transistorisé polyfonctionnel à très grande résistance d'entrée et faible résistance de sortie, capable de mesurer avec précision et sensibilité des variables électriques telles que tension et courant, et d'effectuer des opérations mathématiques.

Amplitude des données, *w* Synonyme de *étendue des données.*

Amylose Composé de l'amidon dont la forme β constitue un indicateur spécifique de l'iode.

Analyse de la variance (ANOVA pour *ANalysis Of VAriance*) Ensemble de techniques statistiques utilisées pour analyser les réponses des expériences. L'analyse ANOVA à un facteur permet de comparer plus de deux moyennes de populations.

Analyse électrogravimétrique Méthode gravimétrique où l'on pèse un produit formé par électrodéposition.

Analyse gravimétrique Méthode analytique dans laquelle la quantité d'analyte est déterminée par la mesure d'une masse de substance pure contenant l'analyte.

Analyse par régression Technique statistique permettant d'établir la « meilleure » droite correspondant à une série de données. Voir *méthode des moindres carrés*.

Analyse qualitative Méthode qui révèle l'identité des éléments et des composés présents dans un échantillon.

Analyse quantitative Méthode qui indique la quantité de chaque substance présente dans un échantillon.

Analyseur électrothermique Dispositif employant un chauffage électrique pour former un gaz atomisé contenant l'analyte ; utilisé pour augmenter la sensibilité des mesures d'absorption atomique et de fluorescence atomique.

Analyte Constituant à doser dans un échantillon. Synonyme de *inconnu*.

Ångström, Å Unité de longueur communément utilisée pour définir la longueur d'onde des rayons X ; $1\ Å = 1 \cdot 10^{-10}$ mètre.

Anhydrone® Nom commercial du perchlorate de magnésium, un agent desséchant

Anode Électrode où se produit une *oxydation*.

APDC Sel d'ammonium de l'acide pyrrolidinodithiocarboxylique-1. En spectroscopie atomique, agent protecteur qui forme une espèce volatile avec un analyte.

Appareil à double faisceau Appareil optique qui supprime la nécessité de placer alternativement le blanc et l'échantillon dans le trajet lumineux. Un *diviseur de faisceau* sépare le rayonnement en deux dans les spectromètres *à double faisceau dans l'espace*, tandis qu'un *hacheur* dirige le faisceau alternativement à travers le blanc et l'analyte dans les appareils *à double faisceau dans le temps*.

Appareil à simple faisceau Appareil photométrique utilisant un seul faisceau, nécessitant de placer successivement le blanc et l'échantillon dans le trajet optique.

Appareil de Schöniger Dispositif permettant d'effectuer la combustion d'échantillons dans un environnement riche en oxygène.

Appareil optique Dénomination générale des appareils qui mesurent l'absorption, l'émission ou la fluorescence de rayonnements UV, visibles ou IR par des analytes.

Approximation de l'état stationnaire Hypothèse selon laquelle la concentration d'un intermédiaire impliqué dans une réaction en plusieurs étapes reste constante.

Arrêt de fléau Mécanisme qui soulève le couteau du fléau de sa surface porteuse lorsque la balance analytique n'est pas utilisée ou que l'on modifie sa charge.

Arrêt de plateau Dispositif qui évite d'abîmer les couteaux d'une balance analytique lorsqu'elle n'est pas utilisée ou que l'on modifie sa charge.

Ascension capillaire Tendance de certains précipités à grimper le long d'une surface mouillée.

Aspirateur Dispositif qui peut être fixé sur un robinet pour créer un vide permettant de filtrer des solutions. L'eau du robinet traverse un canal étroit où la pression est abaissée par effet Venturi. On connecte un tuyau à l'endroit rétréci où le vide est créé.

Aspiration En spectroscopie atomique, procédé par lequel une solution d'échantillon est aspirée dans le mélange combustible-comburant.

Atomisation Processus qui convertit un échantillon en atomes ou en ions monoatomiques gazeux.

Atomiseur Dispositif tel qu'un plasma, une flamme ou un four, qui produit une vapeur atomique.

Atténuateur Dispositif permettant de réduire la puissance rayonnante du faisceau d'un appareil optique.

Autocatalyse Type de catalyse dans lequel un des produits catalyse sa propre réaction de formation. Il s'ensuit que la vitesse réactionnelle augmente au cours du temps.

Autodésactivation Absorption par des molécules d'analyte non excitées du rayonnement émis en spectrométrie de fluorescence ou de phosphorescence, ce qui entraîne une diminution de l'intensité totale. Voir *absorption primaire*.

Autoprotolyse ou auto-ionisation Réaction spontanée entre des molécules d'une même substance pour donner naissance à des paires d'ions.

Azéotrope HCl Solution d'acide chlorhydrique distillée à température constante et dont la concentration ne dépend que de la pression atmosphérique.

B

Balance à trois fléaux Balance de laboratoire robuste utilisée pour peser des quantités approximatives.

Balance analytique Instrument de mesure exacte de la masse.

Balance auxiliaire ou balance de laboratoire Terme général employé pour désigner une balance moins sensible mais plus robuste qu'une balance analytique.

Balance électronique Balance dans laquelle un champ électromagnétique maintient la position du plateau ; le courant requis pour ramener le plateau chargé à sa position initiale est proportionnel à la masse déposée sur le plateau.

Balance microanalytique Balance analytique dont la charge maximale est de 1 à 3 g et la précision de 1 µg.

Balance monoplateau Balance munie d'un fléau dissymétrique soutenant le plateau et les poids d'un côté du couteau et un amortisseur à air de l'autre ; la pesée s'effectue en enlevant des poids étalons jusqu'à ce qu'ils égalent la masse de l'objet sur le plateau.

Balance semi-microanalytique Balance analytique dont la charge maximale est d'environ 30 g et la précision de 0,01 mg.

Ballon de Kjeldahl Récipient à long col utilisé pour la *digestion* d'échantillons organiques dans l'acide sulfurique concentré et chaud.

***β*-amylose** Molécules formées par polymérisation du glucose, et qui tendent à s'organiser en une structure hélicoïdale susceptible de piéger l'iode en développant une coloration bleue très intense.

Bande En spectroscopie, distribution d'allure gaussienne de raies tellement proches qu'elles ne peuvent être résolues.

Bande chromatographique Distribution d'allure gaussienne de la concentration d'un analyte à sa sortie d'une colonne chromatographique. Synonyme de *pic chromatographique*.

Bande de fluorescence Groupe de raies de fluorescence tellement proches qu'elles ne peuvent être résolues.

Bande passante *Largeur de bande*, à mi-hauteur du pic, d'un monochromateur ou d'un filtre interférentiel.

Barbotage Insufflation d'un gaz qui permet d'éliminer des gaz indésirables dissous dans une solution ou, au contraire, de saturer cette solution en un gaz que requiert la manipulation.

Barrette de photodiodes Barrette linéaire de photodiodes qui peut détecter simultanément plusieurs longueurs d'onde.

Base Substance susceptible d'accepter le(s) proton(s) fourni(s) par une substance capable d'en donner (un acide).

Biais Tendance de l'expérimentateur à fausser (biaiser) les lectures dans un sens qui les rapproche du résultat escompté. Mot également utilisé pour décrire l'effet d'une *erreur systématique* sur une série de mesures.

Blanc Solution qui contient le solvant et tous les réactifs utilisés lors d'une analyse, à l'exception de l'échantillon lui-même.

Bolomètre Détecteur de rayonnement infrarouge basé sur la variation d'une résistance électrique avec la température.

Boucle d'échantillonnage Dispositif permettant l'introduction de petits volumes reproductibles d'échantillon dans une colonne chromatographique. Synonyme de *vanne d'échantillonnage.*

Bruit Fluctuation aléatoire d'un signal analytique qui résulte du grand nombre de variables incontrôlées qui affectent le signal ; tout signal qui interfère avec la détection du signal de l'analyte.

Brûleur Source de chaleur utilisée pour les manipulations de laboratoire et pour la spectroscopie atomique de flamme.

Burette Tube gradué permettent de délivrer des volumes quelconques de solution, connus avec précision.

C

Cahier de laboratoire Cahier dans lequel on consigne toutes les mesures et les observations qui s'y rapportent.

Calcination Méthode thermique de destruction du papier filtre sans cendres.

Calomel Nom commun du chlorure de mercure(I) Hg_2Cl_2.

Carte de contrôle Graphique permettant le contrôle statistique d'un produit ou d'un service en fonction du temps.

Cathode Électrode où se produit une *réduction*.

Cathode de mercure « Préélectrode » permettant d'éliminer diverses substances plus aisément réductibles, lors d'une étape préliminaire à l'analyse d'un dépolarisant donné.

Cellule (1) Dans une feuille de calcul, position à l'intersection d'une ligne et d'une colonne où l'on peut introduire des données. (2) En spectroscopie, synonyme de *cuve*. (3) Dans une *balance électronique,* élément d'un jeu de contraintes qui assurent l'alignement du plateau.

Cellule d'électrolyse Cellule électrochimique asservie à une source électrique extérieure et qui requiert de l'énergie. Son comportement est l'inverse de celui d'une *cellule galvanique*.

Cellule électrochimique Dispositif comprenant des *électrodes* plongeant dans des solutions dont les compositions sont généralement différentes. La liaison interne est assurée par une *jonction électrolytique* et les électrodes sont connectées à des circuits de commande et de mesure extérieurs à la cellule.

Cellule galvanique ou voltaïque Cellule électrochimique dont on tire du courant et qui fournit par conséquent de l'énergie.

Cellule irréversible Cellule électrochimique caractérisée par des réactions électrochimiques dont la nature diffère avec le sens du courant, à l'inverse de la *cellule réversible* où procèdent toujours les mêmes réactions, au signe près.

Cellule photoélectrique Détecteur de rayonnement électromagnétique dont la conductivité électrique augmente avec l'intensité du rayonnement.

Cellule réversible Cellule électrochimique dans laquelle les deux réactions rédox s'inversent avec le sens du courant, sans que la réversibilité électrochimique proprement dite soit nécessairement assurée : il peut y avoir *surtension*.

Cellule sans jonction liquide Cellule électrochimique à un seul compartiment dans lequel plongent les diverses électrodes.

Certification de qualité Protocole conçu pour s'assurer qu'un produit ou un service répond aux exigences posées par son emploi correct.

Chaîne électrochimique Notation abrégée donnant une description complète de la cellule : nature des électrodes, nature et concentration des deux couples rédox impliqués, et éventuellement nature de la jonction électrolytique.

Chélate Complexe organo-métallique dans lequel le métal est inséré dans un ou plusieurs cycles à cinq ou six atomes.

Chélation Réaction entre un ion métallique et un agent chélatant.

Chemical abstracts Source majeure d'informations chimiques mises constamment à jour, qui peut être consultée à l'aide d'un système élaboré d'index ou d'une base de données informatisée.

Chiffres significatifs Notation explicitant la fiabilité des données numériques ; en général, tous les chiffres dont on est sûr, ainsi que le premier chiffre incertain, sont significatifs.

Chimiluminescence Libération d'énergie sous forme de rayonnement électromagnétique au cours d'une réaction chimique.

Chromatogramme Graphique d'un signal représentatif de la concentration de l'analyte en fonction du temps ou du volume d'élution.

Chromatographie Méthodes de séparation basées sur les interactions d'espèces avec une *phase stationnaire* pendant qu'elles sont transportées par une *phase mobile*.

Chromatographie d'adsorption Chromatographie dans laquelle la phase stationnaire est un solide finement divisé et la phase mobile est un gaz ou un liquide.

Chromatographie d'exclusion Chromatographie où le remplissage est constitué d'un solide finement divisé de taille uniforme et où la séparation est basée sur les différences de taille et de polarité des molécules. Voir *filtration de gel, perméation de gel.*

Chromatographie de partage Chromatographie basée sur la distribution des solutés entre une phase mobile liquide et une phase stationnaire retenue à la surface d'un solide ; comprend la *chromatographie liquide-liquide* et la *chromatographie liquide-phase greffée*.

Chromatographie de partage en mode inversé Chromatographie liquide-liquide comportant une phase stationnaire non polaire et une phase mobile polaire. Comparez avec *chromatographie de partage* en mode *normal*.

Chromatographie de partage en mode normal Chromatographie liquide-liquide comportant une phase stationnaire polaire et une phase mobile non polaire. Comparez avec *chromatographie de partage* en mode *inversé*.

Chromatographie en fluide supercritique Chromatographie utilisant un *fluide supercritique* comme éluant.

Chromatographie gazeuse, CG Chromatographie qui utilise une phase mobile gazeuse et une phase stationnaire liquide (CGL) ou solide (CGS).

Chromatographie ionique à colonne unique Chromatographie utilisant un échangeur d'ions à faible capacité et un éluant à faible force ionique, ce qui permet la *détection conductométrique* sans qu'il faille recourir à une colonne auxiliaire.

Chromatographie ionique avec neutralisation Chromatographie qui utilise une colonne ou une membrane située entre la colonne analytique et un détecteur de conductivité pour transformer les ions du solvant éluant en espèces non conductrices sans modifier les ions de l'échantillon.

Chromatographie liquide à haute performance, CLHP Chromatographie sur colonne à très grand *nombre de plateaux théoriques* où la phase mobile est un liquide, généralement injecté sous pression.

Chromatographie liquide-liquide Chromatographie de partage dans laquelle la phase mobile et la phase stationnaire sont liquides.

Chromatographie liquide-phase greffée Chromatographie de partage utilisant une phase stationnaire qui est liée chimiquement à la surface des particules du support.

Chromatographie liquide-solide Chromatographie de partage dans laquelle la phase mobile est un liquide et la phase stationnaire est un solide polaire ; synonyme de *chromatographie d'adsorption*.

Chromatographie par échange d'ions Technique de CLHP basée sur le partage d'espèces ioniques entre une phase mobile liquide et un *échangeur d'ions* polymérique solide.

Chromatographie par élution Chromatographie dans laquelle les analytes se séparent les uns des autres sur une colonne à cause de leurs différentes vitesses de progression.

Chromatographie planaire Chromatographie qui utilise une phase stationnaire plane sur laquelle la phase mobile se déplace par capillarité ou sous l'effet de la gravité. Comparez avec *chromatographie sur colonne*.

Chromatographie sur colonne Chromatographie où la phase stationnaire est située à l'intérieur ou à la surface d'une colonne, et la phase mobile circule dans la colonne où la séparation s'effectue. Comparez avec *chromatographie planaire*.

Chromophore Groupement fonctionnel organique insaturé qui absorbe dans le domaine ultraviolet ou visible.

Chute ohmique En électrochimie, désigne toute différence de potentiel consommée par la résistance qui s'oppose au mouvement des charges électriques, que ce soit dans la cellule électrochimique proprement dite ou dans les circuits extérieurs.

Circuit d'électrolyse Circuit couplé à la cellule d'électrolyse, faisant à la fois office de régulateur et de mesureur.

Circuit de contrôle En électrochimie, ensemble du dispositif électrique (ou électronique) qui permet d'asservir une grandeur électrique propre à l'électrode de travail (telle que son potentiel, ou encore le courant qui la traverse)

Coagulation Processus par lequel des particules de dimensions colloïdales s'agglomèrent pour former de gros agrégats.

Coefficient d'absorption, a Dans l'équation de Beer, facteur constant pour une substance absorbante et une longueur d'onde données ; puisque A est sans dimension, b est une longueur et c est une concentration, a s'exprime en longueur^{-1} concentration^{-1}.

Coefficient d'absorption molaire, ε Facteur constant dans l'équation de Beer si b est exprimé en cm et c en mol/L.

Coefficient d'activité, γ_X Grandeur sans dimension dont la valeur numérique dépend de la force ionique de la solution ; l'activité d'une espèce donnée est égale au produit de sa concentration molaire par son coefficient d'activité.

Coefficient d'activité moyen, $\gamma_\pm$ Coefficient d'activité d'un composé ionique mesuré expérimentalement ; il n'est pas possible de déterminer les coefficients individuels des ions à partir du coefficient d'activité moyen.

Coefficient de diffusion (polarographique, D, chromatographique, D_M) Mesure de la mobilité d'une espèce dans un milieu donné ; s'exprime en cm^2/s.

Coefficient de diffusion longitudinale, B Mesure de la tendance d'une espèce à se déplacer de régions très concentrées vers des régions moins concentrées selon l'axe d'une colonne chromatographique ; contribue à l'*élargissement des pics*.

Coefficient de partage, K Synonyme de *constante de distribution*.

Coefficient de sélectivité, $k_{H,B}$ Coefficient qui reflète la sensibilité d'une électrode de verre pH-métrique à l'ion interférant B.

Coefficient de variation, CV Écart-type relatif exprimé en pourcentage.

Coefficients de transfert de masse C_S et C_M Termes relatifs à l'*élargissement des pics*, liés à l'état de non équilibre de l'analyte entre les deux phases d'une colonne chromatographique.

Coin optique Corps optique ajustable par déplacement, utilisé pour contrôler l'intensité rayonnante du faisceau lumineux d'une source.

Colonne capillaire ou colonne tubulaire ouverte Colonne chromatographique de très faible diamètre, en métal, en verre ou en silice fondue, utilisée en CGL ou en CLHP. En CG, la paroi interne est tapissée d'une mince couche de liquide qui constitue la phase stationnaire ; en CLHP, les colonnes capillaires sont souvent remplies.

Colonne capillaire FSOT *(Fused Silica Open Tubular)* Colonne WCOT réalisée en silice purifiée.

Colonne capillaire PLOT *(Porous Layer Open Tubular)* Colonne capillaire de CGS dont la paroi interne est tapissée d'une couche mince de phase stationnaire.

Colonne capillaire SCOT *(Support Coated Open Tubular)* Colonne capillaire de CG dont la paroi interne est tapissée d'un support solide.

Colonne capillaire WCOT *(Wall Coated Open Tubular)* Colonne capillaire de CG dont la paroi interne est tapissée d'une couche mince de phase stationnaire.

Colonne de garde Courte colonne de protection placée en amont d'une colonne de CLHP ; on choisit la composition de son remplissage de manière à ce qu'elle préserve la durée de vie de la colonne en enlevant les particules et les contaminants et en saturant la phase stationnaire d'éluant.

Colonne de Jones Colonne remplie de granules de zinc amalgamé en surface, utilisée pour la préréduction de divers analytes.

Colonne de neutralisation de l'éluant En chromatographie ionique, colonne située en aval de la colonne analytique, et dans laquelle les éluants ioniques sont transformés en espèces moléculaires alors que les ions d'analyte restent intacts.

Colonne de Walden Colonne remplie de très fins granules d'argent, utilisée lors de la préréduction de certains analytes.

Colonne mégabore Colonne capillaire qui permet d'utiliser des échantillons aussi volumineux que ceux qu'autorisent les colonnes remplies.

Colonne remplie Colonne chromatographique remplie d'un matériau poreux présentant une grande surface spécifique, où s'opère le transfert des analytes de et vers la phase mobile.

Colorimètre Instrument optique de mesure du rayonnement électromagnétique visible qui ne requiert que l'œil humain comme détecteur.

Complexant En spectroscopie d'absorption atomique, espèce ajoutée afin d'inactiver certains constituants de l'échantillon qui pourraient interférer en formant avec l'analyte des composés peu volatils.

Complexation Synonyme de *formation de complexe.*

Complexe à transfert de charge Espèce fortement absorbante, constituée d'un groupement donneur d'électrons lié à un groupement accepteur d'électrons.

Complexe enzyme-substrat, ES Intermédiaire formé lors du processus : Enzyme + Substrat $\rightleftharpoons$ ES $\rightarrow$ Produit + Enzyme

Comportement de type Nernstien Comportement de toute espèce de système de détection dont la réponse en potentiel est similaire à celle décrite par l'équation de Nernst.

Composé de coordination Espèce formée d'un ion métallique et de groupements donneurs de paires d'électrons ; ce composé peut être anionique, neutre ou cationique.

Concentration analytique molaire, c Quantité de soluté dissoute dans assez de solvant pour obtenir un litre de solution ; s'exprime en mol/L ou en mmol/mL. Synonyme de *molarité analytique.*

Concentration molaire d'équilibre Concentration molaire d'une espèce particulière dans une solution à l'équilibre ; souvent représentée en mettant la formule chimique de l'espèce entre crochets [ ]. Synonyme de *molarité d'équilibre.*

Conduction électrique Passage de courant assuré par le mouvement des électrons dans les conducteurs métalliques, par celui des ions dans les électrolytes et par le transfert électronique aux interfaces métal-solution (électrodes).

Cône intérieur d'une flamme En spectroscopie atomique, région dans laquelle les particules aspirées dans une flamme se dissocient en atomes.

Constante d'acidité, K_a Expression algébrique de l'équilibre entre un acide faible HA et sa base conjuguée A^- en solution diluée.

Constante de basicité, K_b Expression algébrique de l'équilibre entre une base faible A^- et son acide conjugué HA en solution diluée.

Constante de distribution ou de partage, K_D Constante d'équilibre de distribution d'un soluté entre deux phases non miscibles.

Constante de Michaelis Dans l'équation de vitesse d'une réaction enzymatique, combinaison de constantes qui caractérise l'enzyme étudiée ; mesure de la dissociation du complexe enzyme-substrat.

Constante d'équilibre en termes de concentrations, K' Constante d'équilibre exprimée en termes des concentrations molaires d'équilibre ; la valeur numérique de K' dépend de la force ionique du milieu.

Constante d'équilibre thermodynamique, *K* Constante d'équilibre exprimée en termes des activités de tous les réactifs et produits.

Constante de vitesse, *k* Facteur constant qui figure dans la *loi de vitesse*.

Constituant majeur Constituant dont la concentration est comprise entre 1% et 100%.

Constituant mineur Constituant dont la concentration est comprise entre 0,01% (100 ppm) et 1%.

Contrôle statistique Situation telle que les performances d'un produit ou d'un service se situent entre les bornes fixées par la certification de qualité, définies par deux limites de contrôle supérieure et inférieure.

Convection Transport purement mécanique de particules dans un milieu liquide ou gazeux sous l'effet d'une agitation forcée ou de gradients de densité.

Convention de Stockholm de l'UICPA Ensemble de définitions relatives à la terminologie en électrochimie.

Conversion interne Relaxation non rayonnante d'un atome ou d'une molécule vers l'état vibrationnel inférieur d'un état électronique excité.

Convertisseur courant–tension Circuit qui transforme le courant d'une cellule électrochimique en une tension qui lui est proportionnelle, usuellement à l'aide d'un amplificateur opérationnel. Synonyme de *suiveur de courant.*

Coordinat Synonyme de *ligand.*

Coprécipitation Entraînement d'une espèce qui devrait normalement rester soluble à la surface ou à l'intérieur d'un solide en voie de précipitation.

Couche d'adsorption primaire Couche chargée constituée d'ions adsorbés à la surface d'un solide par suite de l'attraction qu'exercent les ions du réseau sur les ions de charge opposée présents en solution.

Couche d'appauvrissement Région non conductrice dans un semiconducteur sous polarisation inverse.

Couche de contre-ions Région de la solution entourant une particule colloïdale, dans laquelle réside la quantité de charge requise pour équilibrer la charge superficielle nette de la particule.

Couche de diffusion de Nernst Mince couche de liquide immobile d'épaisseur δ adjacente à la surface d'une électrode. La convection dans cette couche est tenue pour nulle.

Coulomb, C Charge électrique transportée en une seconde par un courant constant d'un ampère.

Coulomètre Appareil de mesure des quantités de charge. En régime potentiostatique, on utilise des coulomètres électroniques qui intègrent la fonction courant-temps. Si l'on procède à courant constant, le coulomètre n'est plus qu'un simple chronomètre.

Coulométrie ampérostatique Synonyme de *titrage coulométrique.*

Couple acide-base conjugués Deux espèces qui ne diffèrent l'une de l'autre que par un proton.

Couple rédox Deux formes de la même substance susceptibles d'échanger des électrons.

Courant, *i* Quantité de charge électrique qui parcourt un conducteur par unité de temps ; s'exprime en ampères : 1 A = 1 C/s.

Courant de charge ou courant capacitif Courant non faradique, de signe variable selon le potentiel imposé, qui correspond à la charge d'un condensateur électrique dont les armatures sont l'électrode et la couche ionisée qui l'entoure.

Courant d'obscurité Faible courant produit par un transducteur photométrique alors qu'il est protégé de tout rayonnement.

Courant faradique Courant qui traverse l'interface électrode-solution lors d'un processus d'oxydoréduction.

Courant limite, i_l Amplitude du courant observé au plateau d'une vague voltampérométrique.

Courant polarographique de diffusion, i_d Courant de plateau observé en polarographie lorsque la valeur du courant n'est plus limitée que par la vitesse de diffusion du réactif vers la surface de l'électrode de mercure à gouttes tombantes. Le courant de diffusion est proportionnel à la concentration en analyte.

Courant polarographique moyen Courant polarographique déterminé en divisant la charge totale consommée par une goutte par sa durée de vie.

Courant polarographique résiduel Courant très faible observé en l'absence de tout analyte.

Courbe à segments linéaires Courbe de titrage dont le point de fin est obtenu par extrapolation des régions linéaires situées bien avant et après le point d'équivalence ; utilisée pour les réactions où la formation des produits n'est pas complète.

Courbe d'erreur normale Graphique d'une distribution gaussienne.

Courbe de titrage dérivée Graphique où l'on porte, en fonction du volume ajouté de l'agent titrant, la variation par incrément de volume de la quantité mesurée ; cette courbe présente un maximum pour le volume titrant qui correspond au point d'inflexion dans la présentation graphique usuelle.

Courbe de titrage en dérivée seconde En potentiométrie, graphique de la fonction $\Delta^2E/\Delta V^2$ qui change de signe au point d'inflexion du titrage classique.

Courbe sigmoïdale Courbe en forme de S que l'on rencontre souvent lorsqu'on porte la fonction p d'un analyte versus le volume de réactif en titrimétrie.

Couteau Contact quasi exempt de friction entre les parties mobiles d'une balance analytique mécanique.

Crépitation Éclatement d'un solide cristallin que l'on chauffe, suite à la vaporisation d'eau occluse.

Creuset Récipient où l'on isole les précipités.

Creuset filtrant Creuset qui sert à la fois à filtrer et à contenir un précipité.

Creuset de Gooch Creuset filtrant en porcelaine dont le fond perforé est tapissé de verre fibreux.

Creuset en verre fritté Creuset filtrant dont le fond est constitué d'un disque de verre fritté.

Croissance particulaire Augmentation de la taille particulaire d'un solide qui précipite ; mécanisme complémentaire de la *nucléation*.

Cuve En spectroscopie d'absorption, récipient qui positionne l'analyte dans le trajet optique.

D

Dalton Synonyme de *unité de masse atomique.*

Débitmètre à bulle de savon Dispositif permettant de mesurer le débit du gaz porteur en CG.

Décantation Transfert du liquide surnageant effectué sans perturber le solide précipité au fond du récipient.

Degré de confiance, DC Probabilité que la moyenne réelle se situe entre des limites définies ; s'exprime souvent en pourcentage.

Degrés de liberté Nombre de membres dans un échantillon statistique qui donnent une mesure indépendante de la précision de l'ensemble.

Déhydrite® Nom commercial du perchlorate de magnésium, un agent desséchant.

Demi-réaction Relation caractérisant le comportement rédox d'un seul couple, et où figure le nombre d'électrons échangés ainsi que les H_2O et H^+ (ou OH^-) requis pour équilibrer l'équation. Une réaction d'oxydoréduction équilibrée est la somme de deux demi-réactions pondérées de manière à ce que les électrons en disparaissent.

Demi-vie, $t_{1/2}$ (*half-life*) Laps de temps après lequel la quantité de réactif est réduite de moitié.

Densité Rapport entre la masse volumique d'une substance et celle de l'eau à une température spécifiée (usuellement 4°C).

Densité de courant Courant par unité de surface d'électrode, s'exprime en A/cm^2.

Déplacement de Stokes Intervalle séparant la longueur d'onde absorbée de la longueur d'onde émise par une espèce fluorescente.

Dépolarisant Substance dont la réduction (ou l'oxydation) tend à stabiliser le potentiel d'une électrode de travail en limitant sa polarisation sous l'effet du courant imposé. La signification du terme s'est modifiée : dans la terminologie actuelle, toute substance réductible ou oxydable est un dépolarisant, indépendamment du concept de polarisation. Le dépolarisant n'est dès lors rien d'autre qu'une substance électroactive.

Dépolarisant cathodique En électrogravimétrie, substance plus aisément réductible que l'ion H^+ et dont les produits de réduction n'affectent pas le dépôt électrolytique ; prévient la codéposition nuisible d'hydrogène gazeux.

Désactivation (1) Processus par lequel des molécules portées à l'état excité transfèrent de l'énergie à d'autres espèces sans qu'il y ait fluorescence. (2) Action qui entraîne l'arrêt d'une réaction chimique.

Désactivation vibrationnelle Processus par lequel des molécules excitées reviennent au niveau vibrationnel inférieur d'un état électronique. Synonyme de *relaxation vibrationnelle*.

Déshydratation Perte d'eau par un solide. Une électrode de verre déshydratée ne répond plus correctement au pH.

Dessiccateur Récipient contenant un agent desséchant et dont l'atmosphère sèche permet de conserver des échantillons, des creusets et des précipités.

Détecteur Dispositif qui répond à une caractéristique du système observé et qui convertit cette réponse en un signal mesurable.

Détecteur à barrette de diodes Languette de silicium qui supporte de nombreuses (de 64 à 4096) photodiodes disposées en parallèle ; permet le contrôle simultané de régions spectrales étendues.

Détecteur à conductivité thermique Détecteur de CG basé sur la différence de conductivité thermique des analytes.

Détecteur à ionisation de flamme Détecteur de CG basé sur la récolte des ions produits au cours de la pyrolyse d'analytes organiques dans une flamme.

Détecteur à photoionisation Détecteur de CG qui utilise un rayonnement ultraviolet intense pour ioniser des espèces analytes ; on amplifie et on enregistre le courant résultant qui est proportionnel à la concentration en analyte.

Détecteur conductométrique Détecteur d'espèces chargées utilisé en chromatographie ionique.

Détecteur de chaleur Dispositif sensible aux variations de température de son environnement, utilisé pour mesurer le rayonnement infrarouge.

Détecteur de photons Dénomination générale des transducteurs qui convertissent un signal optique en signal électrique.

Détecteur par transfert de charge Détecteur semi-conducteur présentant les avantages du multicanal ; le nombre et la répartition des charges produites par l'exposition au rayonnement sont mémorisés et peuvent ensuite être détectés par des processus d'injection ou de couplage de charges.

Détecteur pneumatique Détecteur de chaleur basé sur les variations de la pression exercée par un gaz sur un diaphragme flexible.

Détecteur pyroélectrique Détecteur de chaleur basé sur la tension (qui dépend de la température) qui se développe entre des électrodes séparées par un matériau pyroélectrique. Un matériau pyroélectrique se polarise et il apparaît une différence de potentiel entre ses surfaces quand on modifie sa température.

Détecteur sensible à la masse Détecteur qui répond à la masse de l'analyte, comme le *détecteur à ionisation de flamme*.

Détecteur thermoionique Détecteur de CG semblable au *détecteur à ionisation de flamme*, particulièrement sensible pour des analytes qui contiennent de l'azote ou du phosphore.

Détecteur ultraviolet ou visible en CLHP Mesureur de l'atténuation du rayonnement d'une source UV/visible pour doser les espèces éluées à leur sortie d'une colonne chromatographique.

Diffusion Déplacement de molécules ou d'ions dans une solution, d'une zone concentrée vers une zone plus diluée.

Diffusion turbulente Diffusion des solutés qui contribue à l'*élargissement des pics* chromatographiques et qui résulte de la différence des longueurs de trajet des solutés qui traversent une colonne.

Diméthylglyoxime $CH_3(C{=}NOH)_2CH_3$ Réactif précipitant spécifique du nickel(II).

Diphénylthiocarbazone Agent chélatant également connu sous le nom de *dithizone* ; les produits qu'elle forme avec de nombreux cations, très peu solubles dans l'eau, sont facilement extraits par des solvants organiques.

Dispersion angulaire Variation de l'angle de réflexion ou de réfraction d'un rayonnement par un prisme ou un réseau en fonction de la longueur d'onde.

Dissociation Scission des molécules d'une substance en deux ou plusieurs entités plus petites.

Distribution gaussienne Distribution théorique en forme de cloche des données autour de leur moyenne, que l'on observe lorsque les petits écarts à la valeur centrale sont plus fréquents que les grands.

Dithizone Synonyme de *diphénylthiocarbazone*.

Diviseur d'échantillon Dispositif permettant d'introduire de petits volumes reproductibles d'échantillon dans une colonne chromatographique, alors que le reste est évacué.

Diviseur de faisceau Dispositif permettant de diviser géométriquement le rayonnement issu d'un monochromateur de telle sorte que des parties égales traversent l'échantillon et le blanc.

Domaine ultraviolet-visible Domaine du spectre électromagnétique, compris entre 180 et 780 nm, associé aux transitions électroniques dans les atomes et les molécules.

Dopage Introduction strictement contrôlée de traces d'éléments du groupe V ou du groupe III pour augmenter les propriétés de semiconducteur d'un cristal de silicium ou de germanium.

Dosage Détermination de la teneur (du titre) en une substance donnée dans le matériau qui porte son nom.

Dosage à blanc Opération consistant à effectuer toutes les étapes d'une analyse en l'absence d'échantillon ; sert à détecter et à compenser les erreurs systématiques susceptibles d'affecter l'analyse.

Double couche électrique Région constituée de la couche de charges adsorbées à la surface d'une particule colloïdale et de la couche des contre-ions qui équilibrent cette charge ; c'est aussi la région chargée adjacente à la surface d'une électrode quelconque.

Driérite® Nom commercial du sulfate de calcium, un agent desséchant.

Durée de vie ou période, τ (*lifetime*) Pour une réaction d'ordre 1, laps de temps après lequel la concentration du réactif tombe à $1/e$ de sa valeur initiale.

Dureté de l'eau ou titre hydrotimétrique Indique la minéralisation de l'eau due aux ions calcium, magnésium et de métaux lourds qui forment des précipités avec le savon (mais pas avec les détergents).

Dynode Électrode intermédiaire dans un tube photomultiplicateur.

E

Eau adsorbée *Eau non essentielle* qui est maintenue à la surface de solides.

Eau de constitution *Eau essentielle* impliquée dans la composition moléculaire de l'espèce.

Eau de cristallisation *Eau essentielle* qui fait partie intégrante de la structure cristalline d'un solide.

Eau essentielle Eau contenue dans un solide en proportions définies, soit dans sa structure moléculaire (*eau de constitution*), soit dans sa structure cristalline (*eau de cristallisation*).

Eau non essentielle Eau qui est retenue dans (ou sur) un solide par des forces physiques plutôt que par des forces chimiques.

Eau occluse *Eau non essentielle* qui a été piégée dans un cristal en cours de croissance.

Eau régale Solution extrêmement oxydante obtenue par le mélange de trois volumes d'acide chlorhydrique concentré et d'un volume d'acide nitrique concentré.

Eau sorbée *Eau non essentielle* qui est emprisonnée dans les interstices de matériaux polymériques.

Écart à la moyenne Différence entre une mesure individuelle et la moyenne (ou la médiane) d'une série de données expérimentales.

Écarts à la loi de Beer dus à l'appareillage Écarts à la linéarité entre l'absorbance et la concentration qui peuvent résulter d'imperfections d'ordre expérimental.

Écarts chimiques En *spectroscopie d'absorption*, écarts à la loi de Beer résultant de l'association ou de la dissociation de l'espèce absorbante, ou d'une réaction avec le solvant, qui forme un produit qui a une absorbance différente de l'analyte ; en *spectroscopie atomique,* écarts dus aux interactions chimiques de l'analyte avec des interférences qui en affectent les propriétés d'absorption ou d'émission.

Écart-type, σ (ou s) Définit les bornes qui encadrent la moyenne μ (ou $\bar{x}$) et entre lesquelles se trouvent 68% des données dont la distribution est gaussienne.

Écart-type absolu Mesure de l'imprécision calculée à partir des écarts entre les membres individuels d'une série et leur valeur moyenne (voir équation 6-4).

Écart-type de la méthode, s_m Écart-type associé à une méthode de mesure ; facteur contribuant, avec l'*écart-type du processus d'échantillonnage*, à l'*écart-type global* d'une analyse.

Écart-type de l'échantillon, s Mesure de l'imprécision basée sur la dispersion autour de la moyenne $\bar{x}$ d'un nombre fini de données.

Écart-type de la population, σ Mesure de l'imprécision basée sur une population fictive contenant un nombre infini de données.

Écart-type des résidus, s_r Écart-type basé sur les écarts verticaux à la droite des moindres carrés.

Écart-type du processus d'échantillonnage, $s_é$ Écart-type associé à l'échantillonnage ; facteur contribuant, avec l'*écart-type de la méthode*, à l'*écart-type global* d'une analyse.

Écart-type global, s_g Racine carrée de la somme de la variance du processus de mesure et de la variance de l'étape d'échantillonnage.

Écart-type relatif *Écart-type absolu* divisé par la valeur moyenne d'une série de données ; lorsqu'on l'exprime en pourcentage, on l'appelle *coefficient de variation*.

Échangeur d'ions Polymère de masse molaire élevée qui possède de très nombreux groupements acides ou basiques. Voir *Résine échangeuse de cations* et *Résine échangeuse d'anions*.

Échantillon analytique Prélèvement de la matrice d'un échantillon dont on mesure soigneusement la masse ou le volume pour en effectuer ensuite l'analyse.

Échantillon brut Portion représentative du matériau dont on a prélevé un échantillon ; après traitement, une partie de l'échantillon brut devient l'*échantillon de laboratoire*.

Échantillon de laboratoire Quantité de matière représentative, prélevée de l'échantillon brut.

Échantillon statistique ou échantillon de données Nombre fini de mesures qui sont considérées comme représentatives du nombre infini des mesures possibles. À ne pas confondre avec l'*échantillon analytique*.

Échantillonnage Récolte d'une petite quantité de matière dont la composition est représentative de l'ensemble du matériau duquel elle a été prélevée.

Écoulement laminaire État hydrodynamique tel que les couches de liquide glissent l'une sur l'autre, parallèlement à la frontière qui limite le liquide.

Écoulement turbulent État hydrodynamique d'agitation intense tel que les mouvements du liquide sont totalement désordonnés le long de leur axe d'écoulement.

EDTA Abréviation de *acide éthylènediaminetétraacétique*.

Effet Bernoulli En spectroscopie atomique, mécanisme aérodynamique par lequel des gouttelettes d'analyte sont aspirées dans le mélange combustible-comburant.

Effet d'action de masse Déplacement de la position d'un équilibre causé par l'addition ou le retrait d'une des espèces impliquées. Voir également le *principe de Le Châtelier.*

Effet d'électrolyte ou **effet de sel** Influence de la concentration totale en électrolyte de la solution sur les valeurs numériques des constantes d'équilibre.

Effet d'ion commun Déplacement de la position d'un équilibre, causé par l'addition d'un des ions participant à cet équilibre.

Effet de filtre intérieur Phénomène à l'origine de la non linéarité des courbes d'étalonnage de fluorescence suite à l'absorption excessive du faisceau incident ou du faisceau émis.

Effet Tyndall Diffusion omnidirectionnelle de la lumière incidente par des particules de dimensions colloïdales.

Efficacité d'une colonne Propriété inversement liée au degré *d'élargissement d'un pic* chromatographique ; s'exprime souvent en termes de la *hauteur équivalente à un plateau théorique H* et du *nombre de plateaux théoriques N*. Si la distribution de l'analyte dans sa bande est gaussienne, la hauteur équivalente à un plateau théorique est donnée par la variance σ^2 divisée par la longueur de la colonne L.

Efficacité quantique de fluorescence Fraction de photons absorbés émis sous forme de photons de fluorescence.

Élargissement des pics Tendance des analytes à s'étaler à mesure qu'ils progressent sur une colonne chromatographique ; résulte de divers processus de diffusion et de convection, et de facteurs géométriques.

Élargissement dû à la pression Accroissement de la largeur des raies d'absorption atomiques résultant des nombreuses collisions entre atomes, ce qui entraîne de légères variations de l'énergie de leur état fondamental.

Élargissement par effet Doppler Absorption ou émission de rayonnement par une espèce qui se déplace très rapidement, ce qui aboutit à un élargissement des raies spectrales. Le détecteur reçoit une longueur d'onde légèrement plus courte ou plus longue que sa valeur nominale, selon le sens de propagation de l'espèce dans le trajet lumineux.

Électrode Tout conducteur à la surface duquel peut procéder un transfert d'électrons ou un échange ionique avec un (ou des) constituant(s) de la phase mise à son contact.

Électrode à film de mercure Électrode recouverte par électrodéposition d'un mince film de mercure métallique qui peut remplacer l'électrode à goutte de mercure pendante dans les analyses par *redissolution anodique*.

Électrode à gaz Électrode à la surface de laquelle se produit une réaction rédox qui consomme ou produit un gaz.

Électrode à membrane Électrode indicatrice qui répond à un processus d'échange ionique survenant des deux côtés d'une membrane.

Électrode à membrane cristalline Électrode constituée d'un solide cristallin capable de répondre à l'activité d'un analyte ionique dissous.

Électrode argent-chlorure d'argent *Électrode de référence* basée sur la demi-réaction $AgCl(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + Cl^-$ et que l'on peut schématiser par $Ag|AgCl(s), KCl(xM)||$

Électrode au calomel saturé, ECS *Électrode de référence* basée sur la demi-réaction $Hg_2Cl_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg(l) + 2Cl^-$ et que l'on peut schématiser par $Hg|Hg_2Cl_2(saturé), KCl(xM)||$.

Électrode auxiliaire ou contre-électrode Dans un dispositif à trois électrodes, électrode qui assure le passage du courant en bouclant le circuit d'électrolyse avec l'électrode de travail.

Électrode de deuxième espèce Électrode métallique dont le potentiel varie en proportion inverse du logarithme de l'activité d'un anion susceptible de former avec le cation associé à cette électrode une espèce peu soluble ou un complexe.

Électrode de mercure à goutte pendante Électrode qui peut concentrer par électrolyse des traces de métaux que l'on dose ensuite par redissolution voltampérométrique du métal.

Électrode de mercure à gouttes tombantes Électrode utilisée en polarographie classique, constituée d'un fin capillaire à travers lequel le mercure descend par gravitation et forme une nouvelle goutte avec une période de quelques secondes.

Électrode de platine Électrode extrêmement utilisée du fait de son inertie chimique qui lui confère une résistance exceptionnelle à l'attaque corrosive.

Électrode de première espèce Électrode métallique dont le potentiel varie proportionnellement au logarithme de l'activité de son cation associé.

Électrode de référence Électrode dont le potentiel, bien connu, reste constant, indépendamment de la composition de la solution d'analyte.

Électrode de travail Électrode où procède la réaction d'intérêt analytique.

Électrode de verre *Électrode indicatrice* dont le potentiel se développe à travers une membrane de verre très mince qui sépare deux solutions de pH différents.

Électrode indicatrice Électrode dont le potentiel varie de manière connue en fonction de l'activité de l'analyte présent dans sa demi-cellule.

Électrode inerte Électrode qui répond au potentiel rédox de la solution, $E_{système}$, sans y être impliquée autrement qu'en tant qu'échangeur d'électrons.

Électrode standard à hydrogène, ESH ou électrode normale à hydrogène, ENH Électrode à gaz constituée d'une électrode de platine platiné plongeant dans une solution pour laquelle $a_{H}+ = 1{,}00$ M et qui est saturée en hydrogène à une pression partielle de 1,00 atm. Son potentiel a été arbitrairement fixé à 0,000 V pour toute température.

Électrolyte Soluté dont les solutions sont conductrices de l'électricité suite au phénomène de dissociation ionique.

Électrolyte faible Soluté qui n'est que partiellement dissocié en ions dans le solvant considéré.

Électrolyte fort Soluté complètement dissocié en ions dans le solvant considéré.

Électrolyte support Sel ajouté massivement à la solution d'une cellule voltampérométrique pour que la vitesse de migration des ions à analyser soit pratiquement nulle, par suppression de la chute ohmique.

Électrophorèse Méthode de séparation basée sur les différences de vitesse de migration d'espèces chargées soumises à un champ électrique continu.

Électrophorèse capillaire Électrophorèse à grande vitesse et haute résolution effectuée dans des tubes capillaires.

Éluant En chromatographie, phase qui entraîne les analytes à travers une phase stationnaire. Synonyme de *phase mobile*.

Élution isocratique Élution par un seul solvant. Comparez avec *gradient d'élution*.

Émission atomique Émission de rayonnement par des atomes qui ont été amenés à un état excité par un plasma, une flamme, un arc électrique ou une étincelle.

Équation d'Ilkovic Expression qui lie le courant de diffusion polarographique aux facteurs dont il dépend, c'est-à-dire n, le nombre d'électrons impliqués, $D^{1/2}$, la racine carrée du courant de diffusion et $m^{2/3}t^{1/6}$, la constante capillaire de l'électrode à gouttes.

Équation de Debye-Hückel Expression qui permet de calculer les coefficients d'activité dans des milieux dont la force ionique est inférieure à 0,1 M. Voir aussi *loi limite de Debye-Hückel*.

Équation de Henderson-Hasselbalch Expression utilisée par les biochimistes pour calculer le pH des solutions tampons : $pH = pK_a + \log(c_{NaA}/c_{HA})$.

Équation de Michaelis-Menten Loi de vitesse qui décrit le comportement d'ensemble de nombreuses réactions enzymatiques.

Équation de Nernst Expression qui lie le potentiel d'une électrode aux activités des espèces électrochimiques impliquées dans le processus rédox déterminant.

Équation de Van Deemter Expression qui lie les effets de diffusion turbulente, de diffusion longitudinale et de résistance au transfert de masse à la HEPT (*hauteur équivalente à un plateau théorique*).

Équation du bilan de matière Relation exprimant que, dans toute solution, la concentration molaire analytique d'une substance est égale à la somme des concentrations molaires d'équilibre de cette substance et de toutes celles qui en sont issues.

Équation du bilan des charges Relation exprimant que, dans toute solution, il y a stricte égalité entre les charges positives et négatives, exprimées en termes des concentrations molaires des espèces qui portent ces charges.

Équilibre chimique État dynamique dans lequel les vitesses des réactions directe et inverse sont identiques ; un système à l'équilibre ne s'en écarte pas spontanément.

Équivalent Dans une réaction acido-basique, quantité de matière qui peut céder ou capter 1 mol de protons ; dans une réaction rédox, quantité de matière qui peut céder ou capter 1 mol d'électrons.

Erreur Différence entre une mesure expérimentale et sa valeur réelle ou présumée. Voir également *exactitude*.

Erreur absolue Différence entre une valeur mesurée et la valeur vraie (ou présumée) ; elle porte un signe.

Erreur acide Tendance d'une électrode de verre pH-métrique à donner des valeurs de pH trop élevées en milieu très acide.

Erreur alcaline Tendance de nombreuses électrodes de verre pH-métriques à donner des valeurs de pH trop basses dans les milieux très basiques.

Erreur aléatoire ou **indéterminée** Incertitude résultant de l'addition des petites erreurs liées aux paramètres incontrôlables qui font inévitablement partie de toute mesure poussée jusqu'à – ou au-delà de – ses limites.

Erreur constante Erreur systématique indépendante de la taille de l'échantillon analysé. Sa valeur relative augmente en fonction inverse de la taille de l'échantillon. Distincte de l'*erreur proportionnelle*.

Erreur de carbonatation Erreur systématique due à l'absorption de dioxyde de carbone par les solutions étalons de base utilisées pour le titrage d'acides faibles.

Erreur de charge Lecture de tension trop faible qui survient lorsque la résistance électrique du mesureur n'excède pas suffisamment celle de la source.

Erreur de parallaxe Déplacement apparent d'un objet ou d'un repère résultant d'une position de visée désaxée ; se traduit par des erreurs sur les lectures de volume des burettes et des pipettes, ainsi que sur la position des aiguilles des cadrans.

Erreur de titrage Différence entre le volume de titrant réel utilisé pour déceler le point de fin de titrage et le volume théorique requis pour atteindre le point d'équivalence.

Erreur due à la poussée d'Archimède Déplacement du milieu (habituellement l'air) par un objet, résultant en une diminution apparente de sa masse ; source d'erreur appréciable lorsque la densité de l'objet pesé diffère significativement de celle des poids étalons utilisés.

Erreur grossière Erreur occasionnelle, ni aléatoire, ni systématique, qui se traduit par un résultat excentrique de valeur douteuse.

Formule chimique Formule qui spécifie le nombre et l'identité des atomes qui constituent une molécule ou un ion polyatomique.

Formule développée Formule qui renseigne sur l'agencement des atomes dans une molécule ou un ion polyatomique.

Formule empirique Formule qui exprime le plus petit rapport des nombres entiers d'atomes contenus dans une molécule.

Formule moléculaire Formule qui spécifie le nombre effectif d'atomes constitutifs d'une molécule.

Formule structurelle Représentation qui décrit la structure moléculaire et s'ajoute au nombre et à l'identité des atomes constitutifs.

Four à moufle Four muni d'une paroi réfractaire qui permet d'y maintenir des températures de plus de 1100°C.

Fraction massique *m/m* Rapport entre la masse d'un soluté et la masse de sa solution. Multiplié par 100%, synonyme de *pourcentage massique.*

Fraction volumique *v/v* Rapport entre le volume de soluté et le volume de sa solution. Multiplié par 100%, synonyme de *pourcentage volumique.*

Fréquence d'une onde électromagnétique, ν Nombre d'oscillations par seconde ; s'exprime en hertz (Hz), soit une oscillation par seconde.

Front diffus Étalement de la partie ascendante d'un pic chromatographique dû à un facteur de non idéalité. Comparez avec *traînée.*

G

Galvanostat Synonyme de *ampérostat.*

Gaz vecteur ou gaz porteur Phase mobile en *chromatographie gazeuse.*

GC-MS *Méthode couplée* dans laquelle un spectromètre de masse est utilisé comme détecteur en *chromatographie gazeuse.*

Gestion totale de la qualité Ensemble des activités dont l'objet est de vérifier l'aptitude d'un produit ou d'un service à répondre aux besoins des utilisateurs.

Gradient de composition Synonyme de *programmation de solvant.*

Gramme, g $1 \cdot 10^{-3}$ kg.

Groupement acide carboxylique —COOH

Groupement carbonyle =CO dans R—CO—R′ où R′ peut être l'hydrogène (aldéhydes) ou un groupement organique (cétones).

Groupement hydroxyle Groupement —OH caractéristique des alcools.

H

Hacheur Dispositif mécanique qui transmet et bloque alternativement le rayonnement d'une source à une fréquence élevée.

Hauteur du pic, aire du pic Propriétés de pics chromatographiques qui peuvent être utilisées pour effectuer des mesures quantitatives par comparaison avec des étalons.

Hauteur équivalente à un plateau théorique (HEPT), *H* Grandeur inversement liée à l'efficacité d'une colonne chromatographique. $H = L/N$ où L est la longueur de la colonne et N le nombre de plateaux théoriques. Cette dénomination provient de la hauteur des plateaux des colonnes de distillation traditionnelles.

Hétérogène Caractérise un matériau dont on peut distinguer les différentes parties qui le constituent soit visuellement, soit à l'aide d'un microscope. Le charbon, les tissus animaux et les sols sont des matériaux hétérogènes.

Histogramme Graphique en bâtonnets où les résultats d'une série de prises sont groupés sur l'axe horizontal dans des intervalles définis par ordre de grandeur et leur fréquence est portée sur l'axe vertical.

Humidité relative Rapport, souvent exprimé en pourcentage, de la pression ambiante de la vapeur d'eau à sa pression de vapeur saturante pour une température donnée.

Hydroxy-8-quinoléine HOC_9H_6N Réactif chélatant polyvalent utilisé en analyse gravimétrique, en analyse volumétrique, comme agent protecteur en spectroscopie atomique et comme agent d'extraction. Connu également sous le nom d'*oxine.*

Hypothèse nulle Supposition admettant que les mesures à comparer sont identiques ; les tests statistiques permettent de valider ou d'invalider l'hypothèse nulle à un niveau de probabilité donné.

I

Inconnu Constituant à doser dans un échantillon. Synonyme de *analyte.*

Indicateur acido-basique Acide (ou base) organique faible dont la solution présente une couleur qui dépend du pH.

Indicateur rédox général Indicateur dont le comportement ne dépend que de $E_{système}$ indépendamment de la nature des espèces qui réagissent lors du titrage.

Indicateur spécifique Indicateur qui ne réagit qu'avec une espèce particulière lors d'un titrage rédox.

Indicateurs azo Indicateurs acido-basiques qui ont en commun la structure R—N=N—R′.

Indicateurs phtaléiques Indicateurs acido-basiques dérivés de l'anhydride phtaléique, le plus courant étant la phénolphtaléine.

Indice de réfraction, *n* Rapport de la vitesse d'un rayonnement électromagnétique dans le vide à sa vitesse dans un autre milieu.

Inhibiteur Espèce dont la présence réduit la vitesse d'une réaction enzymatique.

Injection à écoulement bloqué En CLHP, introduction de l'échantillon au sommet de la colonne pendant l'arrêt momentané de l'écoulement du solvant.

Intensité d'un rayonnement électromagnétique, *I* Puissance par unité d'angle solide ; souvent confondue avec *puissance.*

Interférence ou interférant Espèce qui perturbe le signal sur lequel est basée une analyse.

Interférence constructive Augmentation d'amplitude d'une onde pour des configurations où deux ou plusieurs fronts d'onde sont en phase.

Interférence destructive Diminution d'amplitude d'une onde pour des configurations où deux ou plusieurs fronts d'onde sont déphasés.

Interférence spectrale Émission ou absorption par une espèce autre que l'analyte dans la bande passante du sélecteur de longueurs d'onde ; cause une interférence de blanc.

Intervalle de confiance, IC Définit autour de la moyenne expérimentale des valeurs limites entre lesquelles la moyenne réelle se situe avec une probabilité donnée.

Ion hydronium Proton hydraté de formule H_3O^+.

Ionomètre Instrument qui mesure l'activité d'un analyte ionique en termes de son logarithme changé de signe. Le pH-mètre en est un exemple.

J

Jonction électrolytique Dispositif assurant le contact électrique entre deux solutions de composition différente, tout en interdisant la possibilité de mélange. Synonyme de *pont ionique.*

Jonction liquide Interface entre deux liquides de compositions différentes.

Jonction *pn* Jonction entre une région riche en électrons et une région déficitaire en électrons dans un semi-conducteur ; ne permet le passage du courant que dans un sens.

Joule Unité de travail et d'énergie égale à un newton × mètre, à un ampère × seconde ou encore à un volt × coulomb.

K

Kilogramme, kg Unité fondamentale SI de masse.

L

Lampe à cathode creuse Source de rayonnement utilisée en spectroscopie d'absorption atomique, qui émet des raies nettes pour un seul élément ou parfois pour plusieurs éléments.

Lampe à décharge sans électrode Source de spectres atomiques de raies dont l'alimentation est assurée par des radiofréquences ou des micro-ondes.

Lampe à deutérium Source de rayonnement continu dans l'ultraviolet qui tend à remplacer la *lampe à hydrogène*. Le rayonnement résulte de l'application d'environ 40 V à une paire d'électrodes situées dans une atmosphère de deutérium.

Lampe à filament de tungstène Source usuelle de rayonnement visible et infrarouge proche.

Lampe à hydrogène Source de rayonnement continu dans l'ultraviolet qui a la même structure que la *lampe à deutérium*.

Lampe de Nernst Source de rayonnement infrarouge constituée d'un cylindre d'oxydes de zirconium et d'yttrium porté à haute température par passage d'un courant électrique.

Lampe tungstène-halogène Version améliorée de la lampe à filament de tungstène qui contient une petite quantité de I_2 dans une enveloppe de quartz, ce qui permet que la lampe fonctionne à plus haute température.

Largeur de bande Domaine de longueurs d'onde ou de fréquences d'un pic d'absorption ou d'émission spectrale à mi-hauteur du pic.

Lavage inverse Méthode de nettoyage des creusets filtrants consistant à aspirer le liquide de lavage à travers le creuset retourné.

Lévitation Dans le cas d'une balance électronique, suspension de son plateau par un champ magnétique.

Ligand Molécule ou ion portant au moins une paire d'électrons permettant de former une liaison coordinative avec des cations. Synonyme de *coordinat.*

Limite de contrôle inférieure, LCI Critère de performance minimale pour un processus ou une mesure.

Limite de détection Quantité minimale d'analyte qu'un système ou une méthode est capable de déceler.

Limites de confiance Valeurs qui définissent l'intervalle de confiance.

Litre, L Un décimètre cube.

Loi d'Ohm $E = iR$ Les unités de résistance sont des ohms $1\ \Omega = 1\ V/A$.

Loi de Beer Relation fondamentale décrivant l'absorption de rayonnement par la matière : $A = \log (P_0/P) = abc$ où a est le coefficient d'absorption, b la longueur du trajet dans le milieu absorbant et c la concentration de l'espèce absorbante.

Loi de vitesse Relation empirique décrivant comment varie la vitesse d'une réaction en termes des concentrations des espèces participantes.

Loi limite de Debye-Hückel Forme simplifiée de l'équation de Debye-Hückel applicable aux solutions dont la force ionique est inférieure à 0,01 M.

Longueur d'onde, λ Distance entre deux maxima (ou minima) successifs d'une onde.

Longueur d'onde nominale Longueur d'onde centrale de la bande sélectionnée par un monochromateur.

Lumière parasite Rayonnement capté par le détecteur sans avoir suivi l'axe optique normal de l'instrument ; son spectre diffère de celui du rayonnement qui a été sélectionné pour la mesure optique.

M

Macroanalyse Analyse d'échantillons de masse supérieure à 0,1 g.

Macrobalance Balance analytique dont la charge maximale est de 160 à 200 g pour une précision de 0,1 mg.

Masse, m Mesure invariante de la quantité de matière d'un objet.

Masse équivalente Expression désignant la masse en termes chimiques, similaire à, mais différente de, *masse molaire*. Selon sa définition, un équivalent d'un analyte réagit avec un équivalent d'un réactif, quel que soit le rapport stœchiométrique de la réaction.

Masse équivalente électrochimique Masse molaire de toute substance divisée par le nombre de faradays ($6{,}022 \cdot 10^{23}$ électrons) qu'elle donne ou qu'elle accepte.

Masse molaire, M Masse en grammes d'une mole de substance chimique.

Masse volumique Rapport entre la masse d'un objet et son volume. Comparez avec *densité*.

Matériau réfractaire Substance qui résiste à l'attaque usuelle des acides et des bases ; ne peut se dissoudre que par fusion à haute température en présence d'un *fondant*.

Matériaux étalons de référence Échantillons de divers matériaux qui sont garantis contenir des quantités spécifiées d'une ou de plusieurs espèces.

Matrice de l'échantillon Milieu qui contient l'analyte.

Maxima polarographiques En polarographie, pics de courant anormaux que l'on peut supprimer par addition d'agents tensioactifs.

Mécanisme de réaction Suite des étapes élémentaires impliquées dans la formation de produits à partir de réactifs.

Médiane Valeur centrale d'une série de mesures classées par ordre croissant ; pour un nombre pair de données, la médiane est la moyenne de la paire centrale.

Mélange par écoulement bloqué Technique de mélange rapide des réactifs, l'évolution de la réaction étant observée en aval de la zone de mélange.

Mélangeur à double corps en V Dispositif utilisé pour mélanger efficacement des échantillons en poudre.

Membrane microporeuse Membrane hydrophobe dont la porosité est telle que les gaz peuvent la traverser, à l'exclusion de toute autre espèce ; cette membrane est couplée à un *senseur à gaz*.

Ménisque Surface courbe présentée par un liquide contenu dans un récipient.

Méthode à temps fixe Méthode cinétique basée sur l'avancement d'une réaction après un intervalle de temps fixé.

Méthode catalytique Méthode analytique basée sur la mesure de la vitesse d'une réaction catalysée permettant de déterminer la concentration du catalyseur.

Méthode cinétique graphique Méthode de détermination des vitesses réactionnelles basée sur des graphiques de la concentration d'un produit ou d'un réactif en fonction du temps.

Méthode d'intégration En cinétique, méthode basée sur la forme intégrée de la loi de vitesse.

Méthode de Dumas Méthode d'analyse basée sur la combustion avec CuO d'échantillons contenant de l'azote organique pour former de l'azote moléculaire que l'on mesure par volumétrie.

Méthode de Kjeldahl Méthode de dosage de l'azote organique, basée sur la formation d'ammoniac qui est distillé et ensuite titré.

Méthode des additions connues Pour déterminer la concentration d'un analyte dans une solution, on ajoute de petits incréments connus d'analyte dans la solution d'échantillon et on effectue une lecture instrumentale après chaque addition. Cette méthode permet de minimiser les interférences dues à la matrice de l'échantillon.

Méthode des approximations successives Méthode itérative utilisée pour la résolution d'équations du troisième degré ou de degré plus élevé.

Méthode des moindres carrés Méthode statistique d'obtention des paramètres d'un modèle mathématique (comme l'équation d'une droite) en minimisant la somme des carrés des différences entre les points expérimentaux et les points prévus par le modèle.

Méthode des vitesses initiales Méthode cinétique basée sur des mesures effectuées dès le déclenchement d'une réaction.

Méthode différentielle En cinétique, méthode permettant d'évaluer les concentrations d'un (de plusieurs) réactif(s) à partir de la mesure de leur(s) vitesse(s) de réaction avec un réactif analytique.

Méthode potentiostatique ou à potentiel contrôlé Méthode électrochimique où le potentiel de l'électrode de travail est maintenu à une valeur constante en agissant sur le potentiel de l'électrode auxiliaire. Le contrôle s'effectue usuellement de manière automatique par voie électronique et recours à des amplificateurs opérationnels.

Méthodes cinétiques ou dynamiques Méthodes analytiques basées sur le suivi de systèmes chimiques au cours de leur évolution vers un état d'équilibre. À comparer avec les *méthodes statiques*.

Méthodes couplées Méthodes impliquant la combinaison de deux techniques instrumentales pour obtenir un outil analytique plus puissant.

Méthodes d'analyse par précipitation Méthodes gravimétriques et titrimétriques impliquant la formation (ou moins fréquemment la disparition) d'un précipité.

Méthodes d'analyse par volatilisation Méthodes gravimétriques basées sur la perte de masse résultant d'un chauffage ou d'une calcination.

Méthodes électroanalytiques Toutes les méthodes analytiques qui impliquent la mesure directe d'une propriété électrique (tension, courant, résistance) du système qui est proportionnelle à la quantité d'analyte présente dans l'échantillon.

Méthodes électrochimiques Méthodes physico-chimiques impliquant la mesure d'un signal lié à des transferts d'électrons.

Méthodes optiques Méthodes spectroscopiques basées sur les rayonnements ultraviolet, visible et infrarouge.

Méthodes potentiométriques Partie de l'électrochimie consacrée aux relations liant le potentiel de l'électrode indicatrice à la concentration de l'analyte concerné.

Méthodes spectrochimiques ou spectrométriques Méthodes basées sur la mesure de l'absorption, l'émission ou la fluorescence, grandeurs qui sont proportionnelles à la quantité d'analyte présente dans l'échantillon.

Méthodes statiques Méthodes basées sur l'observation de systèmes à l'équilibre. À comparer avec les *méthodes cinétiques*.

Méthodes volumétriques Méthodes d'analyse où la mesure finale est un *volume* de titrant étalon requis pour réagir avec l'analyte contenu dans une quantité connue d'échantillon.

Microanalyse Analyse d'échantillons de masse comprise entre 0,0001 g et 0,01 g.

Microélectrode (anciennement **ultramicroélectrode**) Électrode minuscule (rayon $\approx$ 10 µm) associée à une chute ohmique tellement faible que l'électrode auxiliaire peut également faire office d'électrode de référence.

Microgramme, µg $1 \cdot 10^{-6}$ g ou $1 \cdot 10^{-9}$ kg.

Microlitre, µL $1 \cdot 10^{-6}$ L.

Migration Mouvement des ions dans une solution sous l'action d'un champ électrique.

Milligramme, mg $1 \cdot 10^{-3}$ g ou $1 \cdot 10^{-6}$ kg.

Millilitre, mL $1 \cdot 10^{-3}$ L.

Millimole, mmol $1 \cdot 10^{-3}$ mol.

Minéralisation par voie humide Utilisation de réactifs liquides très oxydants pour décomposer la matière organique d'un échantillon.

Minéralisation par voie sèche Élimination de la matière organique d'un échantillon par chauffage direct à l'air.

Miroir à secteurs Disque divisé en quartiers alternativement réfléchissants et transparents ; mis en rotation, il dirige le rayonnement issu du monochromateur d'un spectrophotomètre à double faisceau alternativement vers l'échantillon et vers le blanc.

Modulation Superposition du signal analytique et d'une onde porteuse. En modulation d'amplitude, la grandeur de l'onde porteuse varie selon les variations du signal analytique ; en modulation de fréquence, la fréquence de l'onde porteuse varie avec le signal analytique.

Molarité, c Terme de concentration qui exprime la quantité de soluté contenue dans un volume de solution (mol/L ou mmol/mL). Synonyme de *concentration molaire.*

Molarité analytique, c_X Nombre de moles d'un soluté X qui a été dissous dans suffisamment de solvant pour obtenir 1,000 litre de solution ; numériquement égale au nombre de millimoles de soluté par millilitre de solution. Cette définition indique comment préparer la solution.

Molarité d'équilibre ou molarité d'espèce Concentration molaire d'une espèce particulière dans une solution à l'équilibre ; souvent représentée en mettant la formule chimique de l'espèce entre crochets [ ].

Molarité massique, M_m Concentration exprimée en moles par kilogramme (ou en millimoles par gramme) de solution. Voir *titrages gravimétriques*.

Mole, mol Unité fondamentale SI de quantité de substance.

Monochromateur Dispositif permettant de disperser un rayonnement polychromatique en ses différentes longueurs d'onde et de sélectionner la bande ou la raie requise.

Mortier à diamant Plattner Dispositif utilisé pour écraser de petites quantités d'un matériau cassant.

MOSFET Abréviation de *Metal Oxide Field Effect Transistor.* Élément semi-conducteur qui, recouvert d'un dépôt approprié, fonctionne comme une électrode sélective usuelle.

Moulin à boulets Dispositif utilisé pour réduire la taille particulaire des *échantillons de laboratoire*.

Moyenne de l'échantillon, $\bar{x}$ Moyenne arithmétique d'un ensemble fini de mesures. Cette valeur est considérée comme la plus représentative d'une série de mesures.

Moyenne de la population, μ Moyenne arithmétique d'un ensemble infini de mesures. Valeur réelle d'une mesure en l'absence d'erreur systématique.

Mûrissement Pratique consistant à maintenir un précipité fraîchement formé dans sa solution mère, sans agitation et juste sous l'ébullition ; elle conduit à une augmentation de la pureté et de la taille particulaire.

N

Nanomètre, nm $1 \cdot 10^{-9}$ mètre.

National Institute of Standards and Technology (NIST) Agence du *U.S. Department of Commerce*, anciennement *National Bureau of Standards.* Source importante d'étalons primaires et de matériaux de référence étalons rigoureusement analysés.

Nébulisation Dispersion d'un liquide en un fin brouillard.

Nichrome Alliage de nickel et de chrome ; porté à l'incandescence, il constitue une source de rayonnement infrarouge.

Niveau de signification ou niveau de risque Probabilité qu'un résultat soit *extérieur* à l'intervalle de confiance.

Nivellement de la force des acides (ou des bases) Action de certains solvants dans lesquels les forces des acides (ou des bases) ont tendance à s'égaliser. Comparez avec *solvant discriminant.*

Nombre d'onde d'un rayonnement électromagnétique, $\bar{\nu}$ Inverse de sa longueur d'onde ; s'exprime habituellement en cm^{-1}.

Nombre de plateaux théoriques, N Caractéristique d'une colonne chromatographique utilisée pour calculer son efficacité.

Normalité, c_N Mode d'expression de la concentration basé sur l'*équivalent*, une unité particulière de masse chimique ; la normalité est égale au nombre d'équivalents de soluté par litre de solution (ou au nombre de méq de soluté par mL de solution).

Nucléation Processus de formation de très petits agrégats d'un solide en voie de précipitation.

Polarisation (1) Dans une cellule électrochimique, phénomène où le potentiel d'une électrode s'écarte de sa valeur d'équilibre (équation de Nernst) additionnée de l'éventuelle chute ohmique interne. Voir *Polarisation de concentration* et *Polarisation cinétique*. (2) En spectroscopie, mode de vibration du rayonnement électromagnétique dans un plan défini.

Polarisation cinétique ou polarisation d'activation Part de la surtension due à la lenteur de la réaction d'électrode (qui réclame une énergie d'activation d'autant plus élevée que le courant est important).

Polarisation de concentration Déplacement du potentiel d'une électrode dû au fait que le transport de matière est incapable de répondre à la variation locale des concentrations liée passage de courant.

Polarisation d'une diode au silicium Tension continue appliquée à une jonction *pn,* conductrice dans un sens (jonction passante) et pas dans l'autre (jonction bloquée).

Polarogramme Graphique courant-potentiel obtenu en utilisant une électrode de mercure à gouttes tombantes soumise à une rampe de potentiel de faible pente, de sorte que le potentiel peut être tenu pour constant durant la vie de chaque goutte.

Polarographie Voltampérométrie effectuée à l'aide d'une électrode de mercure à gouttes tombantes.

Polarographie à tension carrée Méthode apparentée à la *polarographie impulsionnelle*.

Polarographie impulsionnelle Méthode voltampérométrique où l'on impose périodiquement une pulsion de potentiel à une rampe linéaire lente. Les pics de courant résultants forment une vague dont l'amplitude est proportionnelle à la concentration de l'analyte.

Pont ionique Synonyme de *jonction électrolytique*.

Population de données Ensemble théorique du nombre (parfois infini) de valeurs que pourrait fournir une mesure répétée indéfiniment.

Porteur majoritaire de charges Espèce principalement responsable du transport d'électricité dans un semi-conducteur.

Potentiel conditionnel, $E^{0'}$ Potentiel d'oxydoréduction que l'on mesure lorsque le rapport des concentrations analytiques des réactifs et des produits d'une demi-réaction vaut exactement 1,00 et que les concentrations molaires de tous les autres solutés sont rigoureusement précisées.

Potentiel d'asymétrie Petite différence de potentiel qui résulte des faibles différences entre les deux interfaces d'une électrode à membrane de verre.

Potentiel d'électrode absolu Valeur absolue (non mesurable) de la différence de potentiel entre une électrode et la solution dans laquelle elle plonge.

Potentiel d'électrode (relatif) Différence de potentiel lue (avec son signe) sur un voltmètre dont la borne négative est connectée à une électrode de référence (usuellement ESH ou ECS) et la borne positive à l'électrode considérée. Synonyme de *potentiel d'oxydoréduction* et de *potentiel rédox.*

Potentiel (d'électrode) du système, $E_{système}$ Potentiel commun pris par chacun des couples rédox d'un système ayant atteint son équilibre électrochimique.

Potentiel de demi-cellule Potentiel de l'électrode d'une demi-cellule électrochimique rapporté à l'ESH.

Potentiel de demi-vague, $E_{1/2}$ Potentiel pour lequel le courant vaut la moitié de sa valeur limite.

Potentiel de jonction (liquide) Différence de potentiel qui se crée de part et d'autre de l'interface entre deux solutions d'électrolyte de compositions différentes.

Potentiel de membrane, E_b Résultante des deux potentiels qui s'établissent de chaque côté d'une membrane de verre.

Potentiel de transition Intervalle de potentiel requis pour que l'indicateur passe de l'une à l'autre de ses formes colorées (respectivement réduite et oxydée).

Potentiel du point d'équivalence Potentiel que l'on observe, lors d'un titrage rédox, lorsque les quantités d'analyte et de titrant sont stœchiométriquement égales.

Potentiel ohmique Synonyme (rarement utilisé) de *chute ohmique.*

Potentiel standard d'oxydoréduction, E^0 Potentiel d'oxydoréduction atteint lorsque tous les réactifs et les produits qui apparaissent dans la demi-réaction concernée ont une activité unitaire. Synonyme de *potentiel rédox standard.*

Potentiomètre diviseur Résistance munie d'un curseur mobile, fournissant toute tension comprise entre la valeur aux bornes et zéro.

Potentiométrie Partie de l'électrochimie consacrée aux relations d'équilibre (courant nul) liant le potentiel de l'électrode indicatrice à la concentration de l'analyte concerné.

Potentiostat Appareil qui maintient constant le potentiel de l'électrode de travail, quelle que soit la valeur instantanée du courant.

Pourcentage en masse par volume (*m/v*) Rapport entre la masse d'un soluté et le volume de solution dans lequel il est dissous, multiplié par 100%.

Pourcentage massique (*m/m*) Rapport entre la masse d'un soluté et la masse de sa solution, multiplié par 100%. Synonyme de *fraction massique.*

Pourcentage volumique (*v/v*) Rapport entre le volume de soluté et le volume de sa solution, multiplié par 100%. Synonyme de *fraction volumique.*

Pouvoir tampon Nombre de moles d'acide fort (ou de base forte) requis pour modifier de 1,00 unité le pH de 1,00 litre de la solution tampon considérée.

Précipitation homogène Technique au cours de laquelle l'agent précipitant se forme lentement partout dans la solution qui contient l'analyte pour former un précipité dense et facile à filtrer pour une analyse gravimétrique.

Précipitation induite par les sels Technique utilisée pour précipiter des protéines. À faible concentration en sel, la solubilité des protéines augmente avec la concentration en sel (*salting-in*), alors que de grandes concentrations en sel induisent leur précipitation ou relargage (*salting-out*).

Précipité cristallin Solide qui a tendance à précipiter sous forme de grosses particules aisément filtrables.

Précision Mesure de l'accord entre diverses observations obtenues à partir d'une série de *prises*. La précision est liée aux *erreurs indéterminées*.

Principe de Le Châtelier Principe selon lequel la position de tout équilibre chimique évoluera dans le sens qui s'oppose à la contrainte appliquée au système.

Prise ou prélèvement Volume de liquide constituant une fraction connue du volume d'un échantillon. Le niveau d'accord entre les résultats obtenus sur des prises de taille similaire ayant subi simultanément le même traitement analytique permet d'estimer la qualité de l'analyse.

Prisme Solide transparent qui disperse par réfraction un rayonnement polychromatique en ses différentes longueurs d'onde.

Produit de solubilité, K_s Constante numérique qui décrit l'équilibre dans une solution saturée d'un soluté relativement peu soluble.

Produit de qualité « pour analyse » Produit chimique très pur conforme aux normes établies par le *Reagent Chemical Committee* de l'*American Chemical Society.*

Profil de concentration En électrochimie, courbe de la concentration du dépolarisant (ou de son produit) portée en fonction de la distance à l'électrode. En chromatographie, distribution quasi gaussienne d'un éluat en sortie d'une colonne chromatographique.

Produit ionique de l'eau, $K_e = [H_3O^+]\,[OH^-] = 10^{-14}$ à 25°C.

Programmation de solvant Modification contrôlée de la composition de la phase mobile effectuée de manière à optimiser les vitesses de déplacement des solutés dans une colonne chromatographique.

Programmation de température En chromatographie gazeuse, modification contrôlée de la température de la colonne pour optimiser les vitesses de déplacement des solutés.

Programmation en potentiel Séquence potentiel-temps imposée à l'électrode de travail, usuellement par voie potentiométrique.

Projections Ébullition violente et soudaine d'un liquide résultant d'une surchauffe locale.

Propriétés corpusculaires du rayonnement électromagnétique Comportement du rayonnement électromagnétique sous forme de grains d'énergie appelés *quanta*.

Propriétés ondulatoires du rayonnement électromagnétique Comportement du rayonnement électromagnétique décrit en termes de ses propriétés ondulatoires.

Puissance d'un rayonnement électromagnétique, *P* Énergie qui atteint perpendiculairement une aire unitaire par seconde ; souvent utilisée comme synonyme d'*intensité*, bien que ces deux notions soient différentes.

Pulvérisation cathodique Processus de production d'un nuage atomique par collisions d'ions excités sur une surface telle que la cathode d'une lampe à cathode creuse.

Q

Quanta Synonyme de *photons*.

R

Raie de résonance Raie spectrale résultant d'une *transition de résonance*.

Rapport signal-bruit, *S/N* Rapport de la valeur moyenne du signal de sortie dû à l'analyte à l'écart-type du signal.

Rayonnement du corps noir Rayonnement continu émis par un solide incandescent.

Rayonnement électromagnétique Forme d'énergie dont les propriétés se manifestent, selon le mode d'observation, sous forme d'ondes ou de photons.

Rayonnement infrarouge Rayonnement électromagnétique dont les longueurs d'onde sont comprises entre environ 0,8 et 300 μm.

Rayonnement monochromatique Idéalement, rayonnement électromagnétique caractérisé par une seule longueur d'onde ; en pratique, bande très étroite de rayonnement autour de cette longueur d'onde.

Rayonnement polychromatique Rayonnement électromagnétique de spectre étendu.

Rayonnement visible Domaine du spectre électromagnétique (340 à 780 nm) auquel l'œil humain est sensible.

Réactif de Karl Fischer Réactif utilisé pour doser l'eau par titrimétrie.

Réactif de Zimmermann-Reinhardt Préparation dont l'usage interdit l'oxydation de l'ion chlorure par le permanganate au cours du titrage du fer(II).

Réactifs à usage particulier Réactifs spécialement purifiés pour une utilisation donnée.

Réaction catalysée Réaction dont la vitesse est augmentée par l'addition d'une substance qui est constamment régénérée dans le processus global.

Réaction d'addition Réaction organique qui mène à la saturation par ouverture de doubles liaisons oléfiniques.

Réaction de pseudo-ordre S'observe dans les systèmes chimiques où la concentration d'un (ou de plusieurs) réactif(s) est si grande qu'elle reste pratiquement constante par rapport à celle du composé étudié.

Réaction de substitution Réaction organique dans laquelle des atomes ou des groupements préexistants sont remplacés par d'autres.

Réaction indicatrice En cinétique, réaction rapide impliquant un indicateur que l'on peut utiliser pour suivre la réaction étudiée.

Réaction irréversible Réaction caractérisée par une énergie d'activation élevée, ce qui la rend lente. En voltampérométrie, cette situation se traduit par des vagues décalées, étirées et souvent médiocrement définies.

Réaction rapide Réaction dont l'avancement dépasse 50% en moins de 10 secondes.

Redissolution anodique ou **cathodique** Méthode électrochimique consistant à déposer un produit d'électrolyse de l'analyte (phase d'accumulation) pour ensuite le redissoudre sous contrôle d'une méthode voltampérométrique appropriée.

Rédox Synonyme d'*oxydoréduction*.

Réducteur Substance susceptible de céder des électrons dans une réaction d'oxydoréduction.

Réduction Au sens large, toute réaction impliquant un gain d'électron(s) par la substance considérée.

Réflexion Renvoi d'un rayonnement par une surface.

Réglage de *T* à 0% Étape d'étalonnage d'un photomètre où l'on occulte le détecteur et qui permet de compenser le *courant d'obscurité* de la réponse d'un spectrophotomètre.

Réglage de *T* à 100% Étape d'étalonnage d'un photomètre permettant d'ajuster la transmittance à 100% en insérant le blanc dans le trajet optique.

Relaxation Retour d'une espèce chimique excitée à son état fondamental ; ce processus s'accompagne d'une conversion de l'énergie d'excitation sous forme de chaleur et/ou de lumière.

Relaxation vibrationnelle Synonyme de *désactivation vibrationnelle*.

Rendement du courant Pourcentage du courant imposé effectivement utilisé par la réaction d'électrode considérée ; les méthodes coulométriques requièrent un rendement de 100%.

Réplique de réseau Moulage d'un réseau original, utilisé comme élément dispersant dans la plupart des appareils à réseau, suite au coût élevé d'un réseau original.

Reprécipitation Méthode permettant d'améliorer la pureté d'un précipité en formant et en filtrant le solide, pour ensuite le redissoudre et le précipiter à nouveau.

Réseau (réfléchissant) Dispositif constitué de très fines rainures gravées sur une surface réfléchissante, utilisé pour disperser un rayonnement polychromatique en ses différentes longueurs d'onde ; la dispersion résulte d'interférences constructives et destructives.

Réseau à échelette Réseau gravé de manière à présenter des surfaces réfléchissantes d'aire plus grande que celle des surfaces non réfléchissantes.

Réseau holographique Réseau produit par interférence optique sur une surface recouverte d'un matériau photosensible (plutôt qu'en traçant des rainures par voie mécanique).

Résidu Écart vertical entre un point d'un graphique et la droite (ou la courbe) obtenue par régression.

Résine échangeuse d'anions Polymère de masse molaire élevée contenant de très nombreux groupements amine ou tétraalkylammonium dont les ions OH^- peuvent s'échanger avec les anions présents en solution.

Résine échangeuse de cations Polymère de masse molaire élevée contenant de très nombreux groupements acide dont les ions H^+ peuvent s'échanger avec les cations présents en solution.

Résolution d'une colonne, R_s Mesure de l'aptitude d'une colonne chromatographique à séparer deux analytes ; définie par la différence entre les temps de rétention des deux pics divisée par leurs largeurs moyennes.

Réversibilité électrochimique Propriété que présentent des réactions électrochimiques dont le sens s'inverse avec celui du courant imposé, sans qu'il y ait apparition d'une surtension d'activation décelable.

Rhéostat Résistance ajustable servant à contrôler l'intensité du courant qui parcourt le circuit.

S

Saponification Hydrolyse alcaline d'un ester pour donner l'alcool et la base conjuguée de l'acide dont l'ester est dérivé.

Sel Terme générique désignant l'espèce ionique formée (en plus de l'eau) lors de la réaction d'un acide avec une base.

Sel d'Oesper Nom commun du sulfate d'éthylènediamine-fer(II) tétrahydraté, utilisé en titrimétrie d'oxydoréduction en tant qu'*étalon primaire*.

Sel de Mohr Nom commun du sulfate d'ammonium-fer(II) hexahydraté, utilisé en titrimétrie d'oxydoréduction en tant qu'*étalon primaire*.

Sélecteur de longueur d'onde Dispositif qui délimite le domaine de longueurs d'onde sélectionné pour effectuer une mesure spectrométrique.

Sélectivité Propriété des réactifs ou des méthodes instrumentales qui ne répondent de la même manière qu'à quelques espèces ; chacune de ces espèces constitue donc une interférence potentielle dans l'analyse des autres.

Semi-conducteur Matériau dont la conductivité est intermédiaire entre celle d'un métal et celle d'un isolant.

Semi-microanalyse Analyse d'échantillons de masse comprise entre 0,01 g et 0,1 g.

Senseur à enzyme immobilisée Électrode dont la membrane est recouverte d'une enzyme immobilisée, qui répond non à l'analyte, mais au produit de sa réaction avec l'enzyme.

Senseur à gaz Cellule électrochimique complète et distincte, isolée de la solution d'analyte par une membrane hydrophobe qui est perméable à un gaz ; la composition de la solution interne, et donc la tension de la cellule, dépendent de la concentration du gaz dans la solution d'analyte.

Senseur à oxygène de Clark Senseur voltampérométrique simple et compact, basé sur la réduction de l'oxygène en eau.

Séparation par électrolyse Séparation rendue possible lorsque les processus d'électrodéposition des diverses substances à séparer sont suffisamment écartés en potentiel.

Séparation par les sulfures Utilisation de la précipitation sous forme de sulfures pour séparer sélectivement de nombreux cations.

Silice Nom usuel du dioxyde de silicium, utilisé pour fabriquer des creusets, des cellules destinées à l'analyse optique et comme support chromatographique.

Solution étalon Solution dont la concentration en soluté est connue exactement.

Solution mère Solution qui subsiste après qu'un solide y ait précipité.

Solution tampon Solution qui atténue les variations de pH résultant de la dilution ou de l'addition de petites quantités d'acide ou de base.

Solvant amphiprotique Espèce qui, selon la nature de son environnement chimique, peut donner des protons ou en accepter.

Solvant discriminant Solvant dans lequel se marquent les différences de force des acides et des bases. Comparez avec le *nivellement.*

Source à spectre de raies Source de rayonnement qui émet des raies caractéristiques des atomes d'analyte. Voir *lampe à cathode creuse* et *lampe à décharge sans électrode*.

Source continue Lampe qui émet un continuum de longueurs d'onde. Voir *lampe à filament de tungstène* et *lampe à deutérium*.

Spécificité Propriété des méthodes ou des réactifs qui ne répondent qu'à un seul analyte.

Spectre Graphique de l'absorption, de l'émission ou de la fluorescence en fonction de la longueur d'onde, du nombre d'onde ou de la fréquence.

Spectre continu Spectre constitué d'une bande continue de longueurs d'onde et non de raies discrètes. Les solides incandescents émettent un spectre continu (*rayonnement du corps noir*) dans le visible et l'infrarouge ; la *lampe à deutérium* et la *lampe à hydrogène* émettent des spectres continus dans l'ultraviolet.

Spectre d'absorption Graphique de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde.

Spectre d'émission Ensemble de raies (ou de bandes) spectrales que l'on observe lorsque la relaxation d'espèces excitées s'accompagne d'une libération de leur excès d'énergie sous forme de rayonnement électromagnétique.

Spectre d'excitation En spectroscopie de fluorescence, graphique de l'intensité de fluorescence en fonction de la longueur d'onde d'excitation.

Spectre de bandes Spectre moléculaire caractérisé par des raies tellement proches et nombreuses qu'elles ne peuvent être résolues.

Spectre de fluorescence Graphique de l'intensité de fluorescence en fonction de la longueur d'onde, pour une longueur d'onde d'excitation constante.

Spectre de raies Spectre atomique constitué de raies nettes caractéristiques de l'analyte.

Spectre électromagnétique Puissance ou intensité d'un rayonnement électromagnétique (des rayons gamma aux ondes radio) en fonction de la longueur d'onde ou de la fréquence.

Spectrofluorimètre Appareil de fluorescence équipé de monochromateurs qui sélectionnent les longueurs d'onde d'excitation et d'émission ; certains sont munis d'un filtre et d'un monochromateur.

Spectrographe Instrument optique équipé d'un élément dispersant, tel qu'un réseau ou un prisme, qui permet qu'un ensemble de longueurs d'onde atteigne un détecteur sensible comme une *barrette de diodes*, un *détecteur à couplage de charges* ou une plaque photographique.

Spectromètre Tout appareil équipé d'un monochromateur, d'un détecteur de photons et d'un système de détection électronique qui affiche une valeur proportionnelle à l'intensité d'une bande spectrale isolée.

Spectromètre à transformée de Fourier Spectromètre dans lequel on utilise un interféromètre et une transformation de Fourier pour obtenir un spectre.

Spectrométrie de masse atomique Méthode basée sur la formation d'ions gazeux et leur séparation sur base de leur rapport masse/charge.

Spectrophotomètre Spectromètre équipé d'une source de rayonnement, d'un monochromateur et d'un système électrique de mesure du rapport des intensités des faisceaux qui ont traversé l'échantillon et l'étalon, conçu pour la mesure de l'absorbance dans l'UV, le visible et l'IR.

Spectroscope Spectromètre simplifié, muni d'un oculaire mobile placé dans le plan focal de la fente de sortie, permettant d'observer les spectres visuellement.

Spectroscopie Terme général utilisé pour décrire les méthodes basées sur la mesure de l'absorbance, la chimiluminescence, l'émission ou la fluorescence.

Spectroscopie à plasma à couplage inductif (ICP) Méthode qui utilise un plasma à argon soutenu par un champ de fréquence radio afin d'atomiser et d'exciter un échantillon pour la spectroscopie d'émission atomique.

Spectroscopie à plasma à courant continu (DCP) Méthode qui utilise un plasma à argon induit par dissipation ohmique afin d'exciter le spectre d'émission d'une espèce analyte.

Spectroscopie atomique Méthodes comprenant l'émission (SEA), l'absorption (SAA) et la fluorescence (SFA) caractéristiques de l'analyte amené à l'état d'atome.

Spectroscopie d'émission de flamme Méthode qui emploie une flamme pour amener l'analyte à émettre son spectre d'émission caractéristique ; appelée également photométrie de flamme.

Stœchiométrie Relation quantitative entre les quantités molaires des espèces intervenant dans une réaction chimique.

Substrat (1) Espèce qui réagit avec une enzyme. (2) Solide à la surface duquel on effectue des modifications.

Suiveur de courant Synonyme de *convertisseur courant–tension*.

Suiveur de tension Amplificateur opérationnel à grande résistance d'entrée qui permet d'isoler une source de tension de son mesureur.

Support à phase greffée En CLHP, support auquel une phase stationnaire liquide est liée chimiquement.

Surface spécifique Rapport entre l'aire totale d'un solide et sa masse.

Sursaturation Condition d'instabilité correspondant à une solution dont la concentration en soluté est momentanément supérieure à sa valeur d'équilibre, c'est-à-dire à sa solubilité.

Sursaturation relative Différence entre la concentration instantanée (Q) et la solubilité (S) d'un solide, divisée par S ; une valeur faible conditionne souvent l'obtention de solides filtrables.

Surtension Déplacement du potentiel d'une électrode causé par le courant qui la traverse et imputable à la *polarisation cinétique* (liée à la vitesse finie de la réaction de transfert électronique qui s'y déroule).

Suspension colloïdale Mélange hétérogène (habituellement d'un solide dans un liquide) où les particules sont tellement fines qu'elles n'ont pas tendance à sédimenter.

Suspension cristalline Particules de dimensions supérieures à celles du domaine colloïdal et qui sont momentanément dispersées dans un liquide.

Système asservi Dispositif dans lequel un petit signal électrique fait revenir un système mécanique à sa position de zéro.

T

Tampon d'ajustement à la force ionique totale, TISAB Abréviation de *Total Ionic Strength Adjustment Buffer*. Solution ionique concentrée dont l'addition minimise l'effet des électrolytes initialement présents sur l'activité de l'analyte et celle de l'étalon.

Tampon d'ionisation En spectroscopie atomique, espèce facilement ionisable, comme le potassium, qui est ajoutée pour éviter l'ionisation de l'analyte.

Tampon spectrochimique Interférant potentiel ajouté en grand excès aux échantillons et aux étalons afin de masquer l'effet de leur différence de composition sur les specres d'émission atomique.

Tare Masse d'un récipient vide. Le tarage consiste à amener la lecture à zéro avec la tare posée sur le plateau de la balance.

Température critique Température au-dessus de laquelle une substance ne peut plus exister à l'état liquide, quelle que soit la pression.

Temps de rétention, t_R Temps qui s'écoule entre l'injection de l'échantillon et la détection du pic d'analyte à la sortie d'une colonne chromatographique.

Temps mort, t_M En *chromatographie sur colonne*, délai nécessaire pour qu'une espèce non retenue traverse la colonne. En *cinétique par écoulement bloqué*, laps de temps qui s'écoule entre le mélange des réactifs et l'arrivée de ce mélange dans la cellule d'observation.

Teneur Proportion d'une substance donnée dans le matériau qui porte son nom. Synonyme de *titre*.

Tension ou différence de potentiel, E Énergie potentielle qui résulte de la séparation des charges. Une tension de 1 volt correspond à une énergie potentielle de 1 joule divisée par une charge de 1 coulomb (1 V = J/C).

Tension de cellule, $E_{cellule}$ Différence de potentiel mesurée aux bornes d'une cellule électrochimique à courant nul.

Terme de diffusion longitudinale B/u Rapport du coefficient de diffusion longitudinale à la vitesse de la phase mobile ; un des trois termes de l'équation de Van Deemter décrivant l'*élargissement des pics*.

Terme de transfert de masse dans la phase mobile, $C_M u$ Quantité qui affecte la HEPT. Ce terme n'est pas linéaire en u, la vitesse du solvant, il dépend du coefficient de diffusion de l'analyte, de la granulométrie de la phase stationnaire et du diamètre intérieur de la colonne.

Terme de transfert de masse dans la phase stationnaire, $C_S u$ Mesure de l'aptitude des molécules d'analyte à se déplacer dans la phase stationnaire.

Terre de diatomées Squelettes siliceux d'algues unicellulaires que l'on utilise comme support solide en CG.

Test de Student ou test t Test statistique utilisé pour estimer, à un degré de confiance donné, si une valeur expérimentale est égale à une valeur connue ou théorique, ou si deux ou plusieurs valeurs expérimentales sont identiques ; s'utilise avec s et $\bar{x}$ lorsqu'on ne dispose pas de σ et μ.

Test F Méthode statistique qui permet de comparer les *variances* de deux séries de mesures.

Test Q Test statistique qui indique, pour un degré de probabilité donné, si une valeur excentrique peut ou non faire partie d'une distribution gaussienne.

THAM *tris*-(hydroxyméthyl)aminométhane, $(HOCH_2)_3CNH_2$ étalon primaire pour les bases.

Théorie cinétique En chromatographie, théorie qui explique la morphologie des pics chromatographiques.

Thermistance Semi-conducteur sensible à la température, utilisé dans certains *bolomètres*.

Titrage Addition de la quantité de titrant chimiquement équivalente à la quantité d'analyte contenue dans l'échantillon, qui est mesurée expérimentalement au point de fin de titrage. Le volume ou la masse d'étalon requis est utilisé pour calculer la quantité d'analyte présent.

Titrage ampérométrique Méthode qui utilise comme indicateur une électrode maintenue à un potentiel tel qu'on atteint le courant limite. Le graphique de ce courant vs le volume de titrant ajouté fournit un segment de droite que l'on extrapole jusqu'au point d'équivalence.

Titrage argentimétrique Titrage dans lequel le réactif est une solution d'un sel d'argent (habituellement $AgNO_3$).

Titrage coulométrique ou **galvanostatique** Analyse coulométrique impliquant la mesure du temps nécessaire pour qu'un courant constant produise assez de réactif pour réagir complètement avec un analyte. Synonyme de *coulométrie ampérostatique*.

Titrage en retour Titrage de l'excès de solution étalon qui a réagi complètement avec un analyte.

Titrage gravimétrique Titrage où l'on mesure la masse de titrant étalon plutôt que son volume ; la concentration du titrant s'exprime en *millimoles* par *gramme* de solution (au lieu des mmol/mL habituels).

Titrage potentiométrique Titrage où l'on mesure le potentiel d'une électrode indicatrice appropriée en fonction du volume de titrant ajouté.

Titrage spectrophotométrique Titrage suivi par spectrométrie UV/visible.

Titrateur Instrument de titrage entièrement automatisé.

Titre Proportion d'une substance donnée dans le matériau qui porte son nom. Synonyme de *teneur*.

Titrimétrie Méthode d'introduction systématique d'une quantité de titrant qui est chimiquement équivalente à la quantité d'analyte contenue dans un échantillon.

Trace Constituant dont la concentration est comprise entre 1 et 100 ppm.

Traînée Étalement de la partie arrière d'un pic chromatographique lié à une condition de non idéalité. Comparez avec *front diffus*.

Transducteur Dispositif qui convertit un phénomène physique ou chimique en signal électrique.

Transition de résonance Transition de et vers l'état électronique fondamental.

Transition électronique Saut d'un électron d'une orbitale à une autre.

Transition rotationnelle Transition entre deux *états rotationnels* d'une molécule.

Transition vibrationnelle Transition entre deux *états vibrationnels* d'un état électronique qui est responsable de l'absorption infrarouge.

Transmittance, T Rapport entre la puissance P d'un faisceau qui a traversé un milieu absorbant et sa puissance initiale P_0 ; s'exprime souvent en pourcentage.

Transport de matière Au sein d'une cellule électrochimique, mouvement des espèces causé par la convection, la diffusion et/ou la migration, selon les circonstances.

Trébuchet Balance analytique équipée d'un fléau qui supporte deux plateaux attachés à égale distance du couteau, l'un pour la charge, l'autre pour recevoir une masse égale de *poids* connus.

TRIS Synonyme de *THAM*.

Tube photoélectrique Transducteur constitué d'une cathode photoémettrice, d'une anode filiforme et d'une alimentation pour maintenir un potentiel adéquat entre les électrodes.

Tube photomultiplicateur Détecteur sensible de rayonnement électromagnétique ; l'amplification est réalisée par une série de *dynodes* qui produisent une cascade d'électrons à chaque impact de photon.

U

Ultramicroanalyse Analyse d'échantillons de masse inférieure à 0,0001 g.

Ultratrace Constituant dont la concentration est inférieure à 1 ppm.

Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée, UICPA Organisation internationale qui œuvre au progrès et à la diffusion de la chimie.

Unité de masse atomique, u Unité de masse valant 1/12 de la masse de ^{12}C, l'isotope le plus abondant du carbone.

Unités SI Système international de mesure basé sur sept grandeurs fondamentales ; toutes les autres unités sont dérivées de ces sept unités.

V

Vague voltampérométrique Courbe en forme de S que présentent les graphiques courant-tension en voltampérométrie.

Vagues polarographiques de l'oxygène À l'électrode de mercure à gouttes tombantes, la réduction de l'oxygène conduit à deux vagues dues à la formation successive de peroxyde d'hydrogène et d'eau qui peuvent être utilisées pour doser l'oxygène dissous. Lorsque l'oxygène constitue une interférence, on s'en débarrasse par barbotage d'azote.

Vagues polarographiques mixtes Vagues partiellement cathodiques et anodiques que l'on observe si l'analyte est présent sous deux états d'oxydation et si le processus rédox est réversible.

Valinomycine Antibiotique utilisé dans une électrode à membrane indicatrice de l'ion potassium.

Vanne d'échantillonnage Synonyme de *boucle d'échantillonnage.*

Variance, σ^2 ou s^2 Mesure de la précision qui vaut le carré de l'écart-type. Les variances sont additives. Également mesure des performances d'une colonne, alors usuellement symbolisée par τ^2 lorsque l'abscisse du chromatogramme porte des unités de temps.

Vérification d'hypothèse Évaluation provisoire que l'on soumet à des tests statistiques. Voir test *t,* test *F,* test *Q* et ANOVA.

Vernier Dispositif permettant d'effectuer des estimations entre les graduations d'une échelle.

Verre hygroscopique Verre qui peut absorber de petites quantités d'eau dans sa zone superficielle. L'hygroscopie est une propriété essentielle de la membrane d'une *électrode de verre* utilisée en pH-métrie.

Vitesse de déplacement, $\bar{v}$ En chromatographie, vitesse constante à laquelle un analyte parcourt une colonne.

Vitesse de propagation d'un rayonnement électromagnétique, v Dans le vide $v = c = \nu\lambda = 3{,}00 \cdot 10^8$ m s^{-1} $= 3{,}00 \cdot 10^{10}$ cm/s.

Vitesse linéaire moyenne, u Vitesse de progression de l'éluant, égale à la longueur L de la colonne chromatographique divisée par le temps t_M nécessaire pour qu'une espèce non retenue la parcoure.

Volatilisation Processus qui consiste à faire passer une substance condensée à l'état de vapeur. C'est la *vaporisation* ou la *sublimation* selon que la substance condensée est liquide ou solide.

Voltampérogramme Graphique du courant enregistré en fonction de la tension appliquée à l'électrode de travail.

Voltampérométrie Méthodes électroanalytiques basées sur la mesure du courant en fonction du potentiel appliqué à une électrode de petite surface.

Voltampérométrie à balayage linéaire Type de voltampérométrie où le courant est enregistré en fonction du potentiel de l'électrode indicatrice que l'on fait varier au cours du temps.

Voltampérométrie hydrodynamique Type de voltampérométrie où la solution d'analyte est constamment agitée.

Z

Zone de combustion primaire En spectroscopie atomique, région de la flamme dans laquelle le solvant est évaporé, amenant ainsi l'analyte sous forme de particules solides finement divisées.

Zone de virage Intervalle de pH (usuellement d'environ 2 unités) dans lequel un indicateur acido-basique passe de sa forme colorée acide à sa forme colorée basique.

Zwitterion Espèce ionique qui porte simultanément une charge positive et une charge négative résultant du transfert d'un proton d'un groupement acide vers un site accepteur de la même molécule.

Appendice 1

La littérature de chimie analytique

Traités

Ces ouvrages présentent de manière détaillée et approfondie un ou des domaines de chimie analytique.

D. Barcelo, éd., *Comprehensive Analytical Chemistry,* New York : Elsevier, 1959–2010. À partir de 2012, 58 volumes ont paru.

N. H. Furman et F. J. Welcher, éds., *Standard Methods of Chemical Analysis*, 6e éd., New York : Van Nostrand, 1962–1966. En cinq parties, cet ouvrage est largement consacré à des applications spécifiques.

I. M. Kolthoff et P. J. Elving, éds., *Treatise on Analytical Chemistry*, New York : Wiley, 1961–1986. La partie I, 2e éd. (14 volumes), est consacrée à la théorie ; la partie II (17 volumes) se rapporte aux méthodes analytiques pour les composés inorganiques et organiques ; la partie III (4 volumes) traite de la chimie analytique industrielle.

Robert A. Meyers, éd., *Encyclopedia of Analytical Chemistry : Applications, Theory and Instrumentation*, New York : Wiley, 2000. Un ouvrage de référence en 15 volumes pour tous les domaines de la chimie analytique. L'encyclopédie est publiée en ligne depuis 2007.

B. W. Rossitor et R. C. Baetzold, éds., *Physical Methods of Chemistry*, 2e éd., New York : Wiley, 1986–1993. Cette série, constituée de 12 volumes, présente les divers types de mesures physiques et chimiques effectuées par les chimistes.

P. Worsfold, A. Townshend et C. Poole, éds., *Encyclopedia of Analytical Science*, 2e éd., Amsterdam : Elsevier, 2005. Un ouvrage de référence en 10 volumes qui couvre tous les domaines de la science analytique. Cet ouvrage est disponible en version papier et en ligne.

Méthodes légales d'analyse

Ces méthodes sont le plus souvent publiées dans un seul volume qui détaille le protocole de dosage de nombreuses substances contenues dans des produits commerciaux. Développées par diverses sociétés scientifiques, ces méthodes ont valeur de référence lors d'arbitrages et d'actions judiciaires.

Annual Book of ASTM Standards, Philadelphia : American Society for Testing Materials. Cet ouvrage en plus de 80 volumes est revu annuellement et présente des méthodes de tests physiques et d'analyses chimiques. Les volumes 3.05, *Analytical Chemistry for Metals, Ores and Related Materials*, et 3.06, *Molecular Spectroscopy and Surface Analysis*, sont particulièrement utiles. Cet ouvrage est disponible en ligne ou sur CD-ROM.

L. S. Clesceri, A. E. Greenberg et A. D. Eaton, éds., *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20e éd., New York : American Public Health Association, 1998.

Official Methods of Analysis, 18e éd., Washington, DC : Association of Official Analytical Chemists, 2005. Compilation très utile de méthodes adaptées à l'analyse de matériaux tels que médicaments, aliments, pesticides, produits agricoles, cosmétiques, vitamines et substances nutritives. L'édition en ligne est continuellement mise à jour avec des méthodes nouvelles et remaniées, publiées dès qu'elles sont mises au point et approuvées.

C. A. Watson, *Official and Standardized Methods of Analysis*, 3e éd., London : Royal Society of Chemistry, 1994.

Revues

Les revues reprises ci-dessous sont des revues générales. De plus, il existe des revues spécifiques consacrées aux progrès dans des domaines tels que la chromatographie, l'électrochimie, la spectrométrie de masse et beaucoup d'autres.

Analytical Chemistry : Fundamental Reviews et *Application Reviews*, Washington, DC, American Chemical Society. Jusqu'au 15 juin 2010, *Fundamental Reviews* paraissait les années paires alors que *Application Reviews* paraissait les années impaires. *Fundamental Reviews* couvrait des développements significatifs dans de nombreux domaines de chimie analytique alors que *Application Reviews* était consacré aux applications spécifiques, telles que l'analyse de l'eau, la chimie clinique et la pétrochimie. En 2011, les deux types de revue ont paru dans l'édition du 15 juin. Au début de 2012, la revue parut en janvier et s'est focalisée sur des thèmes de science de mesure contemporaine.

Annual Review of Analytical Chemistry, Palo Alto, CA : Revue annuelle. Articles de revue magistraux portant sur des aspects importants de chimie analytique moderne. La revue annuelle a été publiée chaque année depuis 2008.

Critical Reviews in Analytical Chemistry, CRC Press, Boca Raton, FL. Cette publication trimestrielle présente des articles approfondis qui couvrent les développements les plus récents dans l'analyse des substances biochimiques.

Reviews in Analytical Chemistry, Berlin : De Gruyter GMBH. Une publication consacrée à des revues dans le domaine. Quatre volumes par an sont publiés dans toutes les branches de chimie analytique moderne.

Recueils de tables

A. J. Bard, R. Parsons et T. Jordan, éds, *Standard Potentials in Aqueous Solution.* New York : Marcel Dekker, 1985.

J. A. Dean, *Analytical Chemistry Handbook.* New York : McGraw-Hill, 1995.

A. E. Martell et R. M. Smith, *Critical Stability Constants.* New York : Plenum Press, 1974–1989. Six volumes.

G. Milazzo, S. Caroli et V. K. Sharma, *Tables of Standard Electrode Potentials.* New York : Wiley, 1978.

Manuels analytiques et intrumentaux approfondis

J. N. Butler, *Ionic Equilibrium : A Mathematical Approach.* Reading, MA : Addison-Wesley, 1964.

J. N. Butler, *Ionic Equilibrium : Solubility and pH Calculations.* New York : Wiley, 1998.

G. D. Christian et J. E. O'Reilly, *Instrumental Analysis*, 2e éd., Boston : Allyn and Bacon, 1986.

W. B. Guenther, *Unified Equilibrium Calculations.* New York : Wiley, 1991.
H. A. Laitinen et W. E. Harris, *Chemical Analysis*, 2e éd., New York : McGraw-Hill, 1975.
F. A. Settle, éd., *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*, Upper Saddle River, NJ : Prentice-Hall, 1997.
D. A. Skoog, F. J. Holler et S. R. Crouch, *Principles of Instrumental Analysis*, 6e éd., Belmont, CA : Brooks/Cole, 2007.
H. Strobel et W. R. Heineman, *Chemical Instrumentation : A Systematic Approach*, 3e éd., Boston : Addison-Wesley, 1989.

Monographies

Il existe des centaines de monographies consacrées à des domaines spécialisés de chimie analytique. En général, elles sont rédigées par des experts et constituent d'excellentes sources d'information. Quelques-unes de ces monographies sont reprises ici.

Méthodes gravimétriques et titrimétriques

M. R. F. Ashworth, *Titrimetric Organic Analysis*, 2 vol., New York : Interscience, 1965.
R. deLevie, *Aqueous Acid-Base Equilibria and Titrations*, Oxford : Oxford University Press, 1999.
L. Erdey, *Gravimetric Analysis*, Oxford : Pergamon, 1965.
J. S. Fritz, *Acid-Base Titration in Nonaqueous Solvents*, Boston : Allyn and Bacon, 1973.
W. F. Hillebrand, G. E. F. Lundell, H. A. Bright et J. I. Hoffman, *Applied Inorganic Analysis*, 2e éd., New York : Wiley, 1953, réédité en 1980.
I. M. Kolthoff, V. A. Stenger et R. Belcher, *Volumetric Analysis*, 3 vol., New York : Interscience, 1942–1957.
T. S. Ma et R. C. Ritner, *Modern Organic Elemental Analysis*, New York : Marcel Dekker, 1979.
L. Safarik et Z. Stransky, *Titrimetric Analysis in Organic Solvents*, Amsterdam : Elsevier, 1986.
E. P. Serjeant, *Potentiometry and Potentiometric Titrations*, New York : Wiley, 1984.
W. Wagner et C. J. Hull, *Inorganic Titrimetric Analysis*, New York : Marcel Dekker, 1971.

Analyses organiques

S. Siggia et J. G. Hanna, *Quantitative Organic Analysis via Functional Groups*, 4e éd., New York : Wiley, 1979.
F. T. Weiss, *Determination of Organic Compounds : Methods and Procedures,* New York : Wiley-Interscience, 1970.

Méthodes spectrométriques

D. F. Boltz et J. A. Howell, *Colorimetric Determination of Nonmetals*, 2e éd., New York : Wiley-Interscience, 1978.
Jose A. C. Broekaert, *Analytical Atomic Spectrometry with Flames and Plasmas*, Weinham : Cambridge University Press : Wiley-VCH, 2002.
S. J. Hill, *Inductively Coupled Plasma Spectrometry and its Applications,* Boca Raton, FL : CRC Press, 1999.
J. D. Ingle et S. R. Crouch, *Spectrochemical Analysis*. Upper Saddle River, NJ : Prentice-Hall, 1988.
L. H. J. Lajunen et P. Peramaki, *Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emission,* 2e éd., Cambridge : Royal Society of Chemistry, 2004.
J. R. Lakowiz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy,* Plenum Press, 1999.

A. Montaser et D. W. Golightly, éds., *Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectroscopy*, 2e éd., New York : Wiley-VCH, 1992.
A. Montaser, éd., *Inductively Coupled Plasmas Mass Spectrometry*, New York : Wiley, 1998.
E. B. Sandell et H. Onishi, *Colorimetric Determination of Traces of Metals*, 4e éd., 2 vol., New York : Wiley, 1978–1989.
S. G.. Schulman, éd., *Molecular Luminescence Spectroscopy*, 2 parties, New York : Wiley, 1985.
F. D. Snell, *Photometric and Fluorometric Methods of Analysis,* 2 vol., New York : Wiley, 1978–1981.

Méthodes électroanalytiques

A. J. Bard et L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, 2e éd., New York : Wiley, 2001.
P. T. Kissinger et W. R. Heineman, éds., *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*, 2e éd., New York : Marcel Dekker, 1996.
J. J. Lingane, *Electroanalytical Chemistry*, 2e éd., New York : Interscience, 1954.
D. T. Sawyer, A. Sobkowiak et J. L. Roberts Jr, *Experimental Electrochemistry for Chemists*, 2e éd., New York : Wiley, 1995.
J. Wang, *Analytical Electrochemistry*, New York : Wiley, 2000.

Séparations analytiques

K. Anton et C. Berger, éds., *Supercritical Fluid Chromatography with Packed Columns, Techniques and Applications,* New York : Dekker, 1998.
P. Camilleri, éd., *Capillary Electrophoresis : Theory and Practice.* Boca Raton, FL : CRC Press, 1993.
M. Claude et D. Thiebaut, éds., *Practical Supercritical Fluid Chromatography and Extraction,* Amsterdam : Harwood, 2000.
B. Fried et J. Sherma, *Thin Layer Chromatography*, 4e éd., New York : Dekker, 1999.
J. C. Giddings, *Unified Separation Science,* New York : Wiley, 1991.
E. Katz, *Quantitative Analysis Using Chromatographic Techniques,* New York : Wiley, 1987.
M. McMaster et C. McMaster, *GC/MS : A Practical User's Guide,* New York : Wiley-VCH, 1998.
H. M. McNair et J. M. Miller, *Basic Gas Chromatography,* New York : Wiley, 1998.
W. M. A. Niessen, *Liquid Chromatography-Mass Spectrometry*, 2e éd., New York : Dekker, 1999.
M. E. Schimpf, K. Caldwell et J. C. Giddings, éds., *Field-Flow Fractionation Handbook,* New York : Wiley, 2000.
R. P. W. Scott, *Introduction to Analytical Gas Chromatography*, 2e éd., New York : Marcel Dekker, 1997.
R. P. W. Scott, *Liquid Chromatography for the Analyst*, New York : Marcel Dekker, 1995.
R. M. Smith, *Gas and Liquid Chromatography in Analytical Chemistry,* New York : Wiley, 1988.
L. R. Snyder, J. J. Kirkland et J. W. Dolan, *Introduction to Modern Liquid Chromatography,* 3e éd., New York : Wiley, 2010.
R. Weinberger, *Practical Capillary Electrophoresis.* New York : Academic Press, 2000.

Divers

R. G. Bates, *Determination of pH : Theory and Practice*, 2e éd., New York : Wiley, 1973.
R. Bock, *A Handbook of Decomposition Methods in Analytical Chemistry*, New York : Wiley, 1979.
G. D. Christian et J. B. Callis, *Trace Analysis*, New York : Wiley, 1986.

J. L. Devore, *Probability and Statistics for Engineering and the Sciences*, 8e éd., Boston, MA : Brooks/Cole, 2012.
J. L. Devore et N. R. Farnum, *Applied Statistics for Engineers and Scientists*, Pacific Grove, CA : Duxbury/Brooks/Cole, 1999.
H. A. Mottola, *Kinetic Aspects of Analytical Chemistry,* New York : Wiley, 1988.
D. Perez-Bendito et M. Silva, *Kinetic Methods in Analytical Chemistry,* New York : Halsted Press-Wiley, 1988.
D. D. Perrin, *Masking and Demasking Reactions,* New York : Wiley, 1970.
W. Rieman et H. F. Walton, *Ion Exchange in Analytical Chemistry,* Oxford : Pergamon, 1970.
J. Ruzicka et E. H. Hansen, *Flow Injection Analysis*, 2e éd., New York : Wiley, 1988.
J. T. Watson et O. D. Sparkman, *Introduction to Mass Spectrometry,* 4e éd., Chichester : Wiley, 2007.

Périodiques

De nombreuses revues sont consacrées à la chimie analytique ; ce sont les principales sources d'information dans ce domaine. Certains des titres les plus connus sont repris ici. Les caractères gras indiquent les abréviations adoptées par *Chemical Abstracts*.

***Analyst**, The*
***Anal**ytical and **Bioanal**ytical **Chem**istry*
***Anal**ytical **Biochem**istry*
***Anal**ytical **Chem**istry*
Anal**ytical **Chim**ica **Acta
***Anal**ytical **Lett**ers*
***Appl**ied **Spectros**copy*
***Clin**ical **Chem**istry*
***Instr**umentation **Sci**ence and **Tech**nology*
***Int**ernational **J**ournal of **Mass Spectrom**etry*
***J**ournal of the **Am**erican **Soc**iety for **Mass Spectrom**etry*
***J**ournal of the **Assoc**iation of **Off**icial **Anal**ytical **Chem**ists*
***J**ournal of **Chromatog**raphic **Sci**ence*
***J**ournal of **Chromatog**raphy*
***J**ournal of **Electroanal**ytical **Chem**istry*
***J**ournal of **Liq**uid **Chromatog**raphy and Related Techniques*
***J**ournal of **Microcol**umn **Separ**ations*
***Microchem**ical **J**ournal*
Mikrochim**ica **Acta
***Separ**ation **Sci**ence*
Spectrochim**ica **Acta
Talanta
***TrAC– Trends Anal**ytical **Chem**istry*

Appendice 2

Produits de solubilité à 25 °C

Métal	Composé	Formule	K_s	Notes
Aluminium	hydroxyde d'aluminium	$Al(OH)_3$	$3 \cdot 10^{-34}$	
Argent	arséniate d'argent	Ag_3AsO_4	$6 \cdot 10^{-23}$	
	bromure d'argent	AgBr	$5{,}0 \cdot 10^{-13}$	
	carbonate d'argent	Ag_2CO_3	$8{,}1 \cdot 10^{-12}$	
	chlorure d'argent	AgCl	$1{,}82 \cdot 10^{-10}$	
	chromate d'argent	Ag_2CrO_4	$1{,}2 \cdot 10^{-12}$	
	cyanure d'argent	AgCN	$2{,}2 \cdot 10^{-16}$	
	iodate d'argent	$AgIO_3$	$3{,}1 \cdot 10^{-8}$	
	iodure d'argent	AgI	$8{,}3 \cdot 10^{-17}$	
	oxalate d'argent	$Ag_2C_2O_4$	$3{,}5 \cdot 10^{-11}$	
	sulfure d'argent	Ag_2S	$8 \cdot 10^{-51}$	
	thiocyanate d'argent	AgSCN	$1{,}1 \cdot 10^{-12}$	
Baryum	carbonate de baryum	$BaCO_3$	$5{,}0 \cdot 10^{-9}$	
	chromate de baryum	$BaCrO_4$	$2{,}1 \cdot 10^{-10}$	
	hydroxyde de baryum	$Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$	$3 \cdot 10^{-4}$	
	iodate de baryum	$Ba(IO_3)_2$	$1{,}57 \cdot 10^{-9}$	
	oxalate de baryum	BaC_2O_4	$1 \cdot 10^{-6}$	
	sulfate de baryum	$BaSO_4$	$1{,}1 \cdot 10^{-10}$	
Cadmium	carbonate de cadmium	$CdCO_3$	$1{,}8 \cdot 10^{-14}$	
	hydroxyde de cadmium	$Cd(OH)_2$	$4{,}5 \cdot 10^{-15}$	
	oxalate de cadmium	CdC_2O_4	$9 \cdot 10^{-8}$	
	sulfure de cadmium	CdS	$1 \cdot 10^{-27}$	
Calcium	carbonate de calcium	$CaCO_3$	$4{,}5 \cdot 10^{-9}$	Calcite
		$CaCO_3$	$6{,}0 \cdot 10^{-9}$	Aragonite
	fluorure de calcium	CaF_2	$3{,}9 \cdot 10^{-11}$	
	hydroxyde de calcium	$Ca(OH)_2$	$6{,}5 \cdot 10^{-6}$	
	oxalate de calcium	$CaC_2O_4 \cdot H_2O$	$1{,}7 \cdot 10^{-9}$	
	sulfate de calcium	$CaSO_4$	$2{,}4 \cdot 10^{-5}$	
Cobalt(II)	carbonate de cobalt(II)	$CoCO_3$	$1{,}0 \cdot 10^{-10}$	
	hydroxyde de cobalt(II)	$Co(OH)_2$	$1{,}3 \cdot 10^{-15}$	
	sulfure de cobalt(II)	CoS	$5 \cdot 10^{-22}$	α
		CoS	$3 \cdot 10^{-26}$	β
Cuivre(I)	bromure de cuivre(I)	CuBr	$5 \cdot 10^{-9}$	
	chlorure de cuivre(I)	CuCl	$1{,}9 \cdot 10^{-7}$	
	hydroxyde de cuivre(I)*	Cu_2O	$2 \cdot 10^{-15}$	
	iodure de cuivre(I)	CuI	$1 \cdot 10^{-12}$	
	thiocyanate de cuivre(I)	CuSCN	$4{,}0 \cdot 10^{-14}$	
Cuivre(II)	hydroxyde de cuivre(II)	$Cu(OH)_2$	$4{,}8 \cdot 10^{-20}$	
	sulfure de cuivre(II)	CuS	$8 \cdot 10^{-37}$	

Métal	Composé	Formule	K_s	Notes
Fer(II)	carbonate de fer(II)	$FeCO_3$	$2{,}1 \cdot 10^{-11}$	
	hydroxyde de fer(II)	$Fe(OH)_2$	$4{,}1 \cdot 10^{-15}$	
	sulfure de fer(II)	FeS	$8 \cdot 10^{-19}$	
Fer(III)	hydroxyde de fer(III)	$Fe(OH)_3$	$2 \cdot 10^{-39}$	
Lanthane	iodate de lanthane	$La(IO_3)_3$	$1{,}0 \cdot 10^{-11}$	
Magnésium	phosphate d'ammonium magnésium	$MgNH_4PO_4$	$3 \cdot 10^{-13}$	
	carbonate de magnésium	$MgCO_3$	$3{,}5 \cdot 10^{-8}$	
	hydroxyde de magnésium	$Mg(OH)_2$	$7{,}1 \cdot 10^{-12}$	
Manganèse	carbonate de manganèse	$MnCO_3$	$5{,}0 \cdot 10^{-10}$	
	hydroxyde de manganèse	$Mn(OH)_2$	$2 \cdot 10^{-13}$	
	sulfure de manganèse	MnS	$3 \cdot 10^{-11}$	Rose
		MnS	$3 \cdot 10^{-14}$	Vert
Mercure(I)	bromure de mercure(I)	Hg_2Br_2	$5{,}6 \cdot 10^{-23}$	
	carbonate de mercure(I)	Hg_2CO_3	$8{,}9 \cdot 10^{-17}$	
	chlorure de mercure(I)	Hg_2Cl_2	$1{,}2 \cdot 10^{-18}$	
	iodure de mercure(I)	Hg_2I_2	$4{,}7 \cdot 10^{-29}$	
	thiocyanate de mercure(I)	$Hg_2(SCN)_2$	$3{,}0 \cdot 10^{-20}$	
Mercure(II)	hydroxyde de mercure(II)	HgO‡	$3{,}6 \cdot 10^{-26}$	
	sulfure de mercure(II)	HgS	$2 \cdot 10^{-53}$	Noir
		HgS	$5 \cdot 10^{-54}$	Rouge
Nickel	carbonate de nickel	$NiCO_3$	$1{,}3 \cdot 10^{-7}$	
	hydroxyde de nickel	$Ni(OH)_2$	$6 \cdot 10^{-16}$	
	sulfure de nickel	NiS	$4 \cdot 10^{-20}$	α
		NiS	$1{,}3 \cdot 10^{-25}$	β
Plomb	carbonate de plomb	$PbCO_3$	$7{,}4 \cdot 10^{-14}$	
	chlorure de plomb	$PbCl_2$	$1{,}7 \cdot 10^{-5}$	
	chromate de plomb	$PbCrO_4$	$3 \cdot 10^{-13}$	
	hydroxyde de plomb	PbO†	$8 \cdot 10^{-16}$	Jaune
		PbO†	$5 \cdot 10^{-16}$	Rouge
	iodure de plomb	PbI_2	$7{,}9 \cdot 10^{-9}$	
	oxalate de plomb	PbC_2O_4	$8{,}5 \cdot 10^{-9}$	$I = 0{,}05$
	sulfate de plomb	$PbSO_4$	$1{,}6 \cdot 10^{-8}$	
	sulfure de plomb	PbS	$3 \cdot 10^{-28}$	
Strontium	carbonate de strontium	$SrCO_3$	$9{,}3 \cdot 10^{-10}$	
	oxalate de strontium	SrC_2O_4	$5 \cdot 10^{-8}$	
	sulfate de strontium	$SrSO_4$	$3{,}2 \cdot 10^{-7}$	
Thallium(I)	chlorure de thallium(I)	TlCl	$1{,}8 \cdot 10^{-4}$	
	sulfure de thallium(I)	Tl_2S	$6 \cdot 10^{-22}$	
Zinc	carbonate de zinc	$ZnCO_3$	$1{,}0 \cdot 10^{-10}$	
	hydroxyde de zinc	$Zn(OH)_2$	$3{,}0 \cdot 10^{-16}$	Amorphe
	oxalate de zinc	ZnC_2O_4	$8 \cdot 10^{-9}$	
	sulfure de zinc	ZnS	$2 \cdot 10^{-25}$	α
		ZnS	$3 \cdot 10^{-23}$	β

La plupart de ces données proviennent de A. E. Martell et R. M. Smith, *Critical Stability Constants*, Vol. 3–6. New York : Plenum, 1976–1989. La plupart des constantes se réfèrent à une dilution infinie (force ionique nulle) et une température de 25°C.

* $Cu_2O(s) + H_2O \rightleftharpoons 2Cu^+ + 2OH^-$

† $PbO(s) + H_2O \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2OH^-$

‡ $HgO(s) + H_2O \rightleftharpoons Hg^{2+} + 2OH^-$

Appendice 3

Constantes d'acidité à 25 °C

Acide	Formule	K_1	K_2	K_3
Acide acétique	CH_3COOH	$1{,}75 \cdot 10^{-5}$		
Acide arsénieux	H_3AsO_3	$5{,}1 \cdot 10^{-10}$		
Acide arsénique	H_3AsO_4	$5{,}8 \cdot 10^{-3}$	$1{,}1 \cdot 10^{-7}$	$3{,}2 \cdot 10^{-12}$
Acide benzoïque	C_6H_5COOH	$6{,}28 \cdot 10^{-5}$		
Acide borique	H_3BO_3	$5{,}81 \cdot 10^{-10}$		
Acide butanoïque	$CH_3CH_2CH_2COOH$	$1{,}52 \cdot 10^{-5}$		
Acide carbonique	H_2CO_3	$4{,}45 \cdot 10^{-7}$	$4{,}69 \cdot 10^{-11}$	
Acide chloracétique	$ClCH_2COOH$	$1{,}36 \cdot 10^{-3}$		
Acide citrique	$HOOC(OH)C(CH_2COOH)_2$	$7{,}45 \cdot 10^{-4}$	$1{,}73 \cdot 10^{-5}$	$4{,}02 \cdot 10^{-7}$
Acide formique	$HCOOH$	$1{,}80 \cdot 10^{-4}$		
Acide fumarique	*trans*-HOOCCH:CHCOOH	$8{,}85 \cdot 10^{-4}$	$3{,}21 \cdot 10^{-5}$	
Acide glycolique	$HOCH_2COOH$	$1{,}47 \cdot 10^{-4}$		
Acide hydrazoïque	HN_3	$2{,}2 \cdot 10^{-5}$		
Acide hypochloreux	$HOCl$	$3{,}0 \cdot 10^{-8}$		
Acide iodique	HIO_3	$1{,}7 \cdot 10^{-1}$		
Acide lactique	$CH_3CHOHCOOH$	$1{,}38 \cdot 10^{-4}$		
Acide maléique	*cis*-HOOCCH:CHCOOH	$1{,}3 \cdot 10^{-2}$	$5{,}9 \cdot 10^{-7}$	
Acide malique	$HOOCCHOHCH_2COOH$	$3{,}48 \cdot 10^{-4}$	$8{,}00 \cdot 10^{-6}$	
Acide malonique	$HOOCCH_2COOH$	$1{,}42 \cdot 10^{-3}$	$2{,}01 \cdot 10^{-6}$	
Acide mandélique	$C_6H_5CHOHCOOH$	$4{,}0 \cdot 10^{-4}$		
Acide nitreux	HNO_2	$7{,}1 \cdot 10^{-4}$		
Acide oxalique	$HOOCCOOH$	$5{,}60 \cdot 10^{-2}$	$5{,}42 \cdot 10^{-5}$	
Acide periodique	H_5IO_6	$2 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-9}$	
Acide phosphoreux	H_3PO_3	$3 \cdot 10^{-2}$	$1{,}62 \cdot 10^{-7}$	
Acide phosphorique	H_3PO_4	$7{,}11 \cdot 10^{-3}$	$6{,}32 \cdot 10^{-8}$	$4{,}5 \cdot 10^{-13}$
Acide *o*-phtalique	$C_6H_4(COOH)_2$	$1{,}12 \cdot 10^{-3}$	$3{,}91 \cdot 10^{-6}$	
Acide picrique	$(NO_2)_3C_6H_2OH$	$4{,}3 \cdot 10^{-1}$		
Acide propanoïque	CH_3CH_2COOH	$1{,}34 \cdot 10^{-5}$		
Acide pyruvique	$CH_3COCOOH$	$3{,}2 \cdot 10^{-3}$		
Acide salicylique	$C_6H_4(OH)COOH$	$1{,}06 \cdot 10^{-3}$		
Acide succinique	$HOOCCH_2CH_2COOH$	$6{,}21 \cdot 10^{-5}$	$2{,}31 \cdot 10^{-6}$	
Acide sulfamique	H_2NSO_3H	$1{,}03 \cdot 10^{-1}$		
Acide sulfureux	H_2SO_3	$1{,}23 \cdot 10^{-2}$	$6{,}6 \cdot 10^{-8}$	
Acide sulfurique	H_2SO_4	Fort	$1{,}02 \cdot 10^{-2}$	
Acide tartrique	$HOOC(CHOH)_2COOH$	$9{,}20 \cdot 10^{-4}$	$4{,}31 \cdot 10^{-5}$	
Acide thiocyanique	$HSCN$	0,13		
Acide thiosulfurique	$H_2S_2O_3$	0,3	$2{,}5 \cdot 10^{-2}$	
Acide trichloracétique	Cl_3CCOOH	3		
Cyanure d'hydrogène	HCN	$6{,}2 \cdot 10^{-10}$		

Acide	Formule	K_1	K_2	K_3
Fluorure d'hydrogène	HF	$6{,}8 \cdot 10^{-4}$		
Ion ammonium	NH_4^+	$5{,}70 \cdot 10^{-10}$		
Ion anilinium	$C_6H_5NH_3^+$	$2{,}51 \cdot 10^{-5}$		
Ion diméthylammonium	$(CH_3)_2NH_2^+$	$1{,}68 \cdot 10^{-11}$		
Ion éthanolammonium	$HOC_2H_4NH_3^+$	$3{,}18 \cdot 10^{-10}$		
Ion éthylammonium	$C_2H_5NH_3^+$	$2{,}31 \cdot 10^{-11}$		
Ion éthylènediammonium	$^+H_3NCH_2CH_2NH_3^+$	$1{,}42 \cdot 10^{-7}$	$1{,}18 \cdot 10^{-10}$	
Ion hydrazinium	$H_2NNH_3^+$	$1{,}05 \cdot 10^{-8}$		
Ion hydroxylammonium	$HONH_3^+$	$1{,}10 \cdot 10^{-6}$		
Ion méthylammonium	$CH_3NH_3^+$	$2{,}3 \cdot 10^{-11}$		
Ion pipéridinium	$C_5H_{11}NH^+$	$7{,}50 \cdot 10^{-12}$		
Ion pyridinium	$C_5H_5NH^+$	$5{,}90 \cdot 10^{-6}$		
Ion triméthylammonium	$(CH_3)_3NH^+$	$1{,}58 \cdot 10^{-10}$		
Peroxyde d'hydrogène	H_2O_2	$2{,}2 \cdot 10^{-12}$		
Phénol	C_6H_5OH	$1{,}00 \cdot 10^{-10}$		
Sulfure d'hydrogène	H_2S	$9{,}6 \cdot 10^{-8}$	$1{,}3 \cdot 10^{-14}$	

La plupart de ces données sont à dilution infinie (force ionique nulle). (D'après A. E. Martell et R. M. Smith, *Critical Stability Constants*, Vol. 1–6. New York : Plenum Press, 1974–1989.)

Appendice 4

Constantes de formation à 25 °C

Ligand	Cation	$\log K_1$	$\log K_2$	$\log K_3$	$\log K_4$	Force ionique
Acétate (CH_3COO^-)	Ag^+	0,73	– 0,9			0,0
	Ca^{2+}	1,18				0,0
	Cd^{2+}	1,93	1,22			0,0
	Cu^{2+}	2,21	1,42			0,0
	Fe^{3+}	3,38*	3,1*	1,8*		0,1
	Hg^{2+}	$\log K_1K_2 = 8,45$				0,0
	Mg^{2+}	1,27				0,0
	Pb^{2+}	2,68	1,40			0,0
Ammoniac (NH_3)	Ag^+	3,31	3,91			0,0
	Cd^{2+}	2,55	2,01	1,34	0,84	0,0
	Co^{2+}	1,99*	1,51	0,93	0,64	0,0
		$\log K_5 = 0,06$	$\log K_6 = – 0,74$			0,0
	Cu^{2+}	4,04	3,43	2,80	1,48	0,0
	Hg^{2+}	8,8	8,6	1,0	0,7	0,5
	Ni^{2+}	2,72	2,17	1,66	1,12	0,0
		$\log K_5 = 0,67$	$\log K_6 = – 0,03$			0,0
	Zn^{2+}	2,21	2,29	2,36	2,03	0,0
Bromure (Br^-)	Ag^+	$Ag^+ + 2Br^- \rightleftharpoons AgBr_2^-$		$\log K_1K_2 = 7,5$		0,0
	Hg^{2+}	9,00	8,1	2,3	1,6	0,5
	Pb^{2+}	1,77				0,0
Chlorure (Cl^-)	Ag^+	$Ag^+ + 2Cl^- \rightleftharpoons AgCl_2^-$		$\log K_1K_2 = 5,25$		0,0
		$AgCl_2^- + Cl^- \rightleftharpoons AgCl_3^{2-}$		$\log K_3 = 0,37$		0,0
	Cu^+	$Cu^+ + 2Cl^- \rightleftharpoons CuCl_2^-$		$\log K_1K_2 = 5,5^*$		0,0
	Fe^{3+}	1,48	0,65			0,0
	Hg^{2+}	7,30	6,70	1,0	0,6	0,0
	Pb^{2+}	$Pb^{2+} + 3Cl^- \rightleftharpoons PbCl_3^-$		$\log K_1K_2K_3 = 1,8$		0,0
	Sn^{2+}	1,51	0,74	– 0,3	– 0,5	0,0
Cyanure (CN^-)	Ag^+	$Ag^+ + 2CN^- \rightleftharpoons Ag(CN)_2^-$		$\log K_1K_2 = 20,48$		0,0
	Cd^{2+}	6,01	5,11	4,53	2,27	0,0
	Hg^{2+}	17,00	15,75	3,56	2,66	0,0
	Ni^{2+}	$Ni^{2+} + 4CN^- \rightleftharpoons Ni(CN)_4^{2-}$		$\log K_1K_2K_3K_4 = 30,22$		0,0
	Zn^{2+}	$\log K_1K_2 = 11,07$		4,98	3,57	0,0
EDTA	voir tableau 17-4, page 418.					
Fluorure (F^-)	Al^{3+}	7,0	5,6	4,1	2,4	0,0
	Fe^{3+}	5,18	3,89	3,03		0,0
Hydroxyde (OH^-)	Al^{3+}	$Al^{3+} + 4OH^- \rightleftharpoons Al(OH)_4^-$		$\log K_1K_2K_3K_4 = 33,4$		0,0
	Cd^{2+}	3,9	3,8			0,0
	Cu^{2+}	6,5				0,0
	Fe^{2+}	4,6				0,0

Ligand	Cation	log K_1	log K_2	log K_3	log K_4	Force ionique
	Fe^{3+}	11,81	11,5			0,0
	Hg^{2+}	10,60	11,2			0,0
	Ni^{2+}	4,1	4,9	3		0,0
	Pb^{2+}	$Pb^{2+} + 3OH^- \rightleftharpoons Pb(OH)_3^-$		log $K_1K_2K_3 = 13,9$		0,0
	Zn^{2+}	$Zn^{2+} + 4OH^- \rightleftharpoons Zn(OH)_4^{2-}$		log $K_1K_2K_3K_4 = 15,5$		0,0
Iodure (I^-)	Cd^{2+}	2,28	1,64	1,0	1,0	0,0
	Cu^+	$Cu^+ + 2I^- \rightleftharpoons CuI_2^-$		log $K_1K_2 = 8,9$		0,0
	Hg^{2+}	12,87	10,95	3,8	2,2	0,5
	Pb^{2+}	$Pb^{2+} + 3I^- \rightleftharpoons PbI_3^-$		log $K_1K_2K_3 = 3,9$		0,0
		$Pb^{2+} + 4I^- \rightleftharpoons PbI_4^{2-}$		log $K_1K_2K_3K_4 = 4,5$		0,0
Oxalate ($C_2O_4^{2-}$)	Al^{3+}	5,97	4,96	5,04		0,1
	Ca^{2+}	3,19				0,0
	Cd^{2+}	2,73	1,4	1,0		1,0
	Fe^{3+}	7,58	6,23	4,8		1,0
	Mg^{2+}	3,42(18°C)				
	Pb^{2+}	4,20	2,11			1,0
Sulfate (SO_4^{2-})	Al^{3+}	3,89				0,0
	Ca^{2+}	2,13				0,0
	Cu^{2+}	2,34				0,0
	Fe^{3+}	4,04	1,34			0,0
	Mg^{2+}	2,23				0,0
Thiocyanate (SCN^-)	Cd^{2+}	1,89	0,89	0,1		0,0
	Cu^+	$Cu^+ + 3SCN \rightleftharpoons Cu(CN)_3^{2-}$		log $K_1K_2K_3 = 11,60$		0,0
	Fe^{3+}	3,02	0,62*			0,0
	Hg^{2+}	log $K_1K_2 = 17,26$		2,7	1,8	0,0
	Ni^{2+}	1,76				0,0
Thiosulfate ($S_2O_3^{2-}$)	Ag^+	8,82*	4,7	0,7		0,0
	Cu^{2+}	log $K_1K_2 = 6,3$				0,0
	Hg^{2+}	log $K_1K_2 = 29,23$		1,4		0,0

Données de A. E. Martell et R. M. Smith, *Critical Stability Constants*, Vol. 3–6. New York : Plenum Press, 1974–1989.
* 20°C.

Appendice 5

Potentiels rédox standard et potentiels conditionnels

Demi-réaction	E^0/V*	Potentiels conditionnels/V†
Aluminium		
$Al^{3+} + e^- \rightleftharpoons Al(s)$	– 1,662	
Antimoine		
$Sb_2O_5(s) + 6H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2SbO^+ + 3H_2O$	+ 0,581	
Argent		
$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag(s)$	+ 0,799	+ 0,228(HCl 1 M) ; + 0,792($HClO_4$ 1 M) ; + 0,77(H_2SO_4 1 M)
$AgBr(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + Br^-$	+ 0,073	
$AgCl(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + Cl^-$	+ 0,222	+ 0,228(KCl 1 M)
$Ag(CN)_2^- + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + 2CN^-$	– 0,31	
$Ag_2CrO_4(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2Ag(s) + CrO_4^{2-}$	+ 0,446	
$AgI(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + I^-$	– 0,151	
$Ag(S_2O_3)_2^{3-} + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + 2S_2O_3^{2-}$	+ 0,017	
Arsenic		
$H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_3AsO_3 + H_2O$	+ 0,559	+ 0,577(HCl, $HClO_4$ 1 M)
Azote		
$N_2(g) + 5H^+ + 4e^- \rightleftharpoons N_2H_5^+$	– 0,23	
$HNO_2 + H^+ + e^- \rightleftharpoons NO(g) + H_2O$	+ 1,00	
$NO_3^- + 3H^+ + 2e^- \rightleftharpoons HNO_2 + H_2O$	+ 0,94	+ 0,92 (HNO_3 1 M)
Baryum		
$Ba^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ba(s)$	– 2,906	
Bismuth		
$BiO^+ + 2H^+ + 3e^- \rightleftharpoons Bi(s) + H_2O$	+ 0,320	
$BiCl_4^- + 3e^- \rightleftharpoons Bi(s) + 4Cl^-$	+ 0,16	
Brome		
$Br_2(l) + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-$	+ 1,065	+ 1,05 (HCl 4 M)
$Br_2(aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-$	+ 1,087‡	
$BrO_3^- + 6H^+ + 5e^- \rightleftharpoons ½Br_2(l) + 3H_2O$	+ 1,52	
$BrO_3^- + 6H^+ + 6e^- \rightleftharpoons Br^- + 3H_2O$	+ 1,44	
Cadmium		
$Cd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cd(s)$	– 0,403	
Calcium		
$Ca^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ca(s)$	– 2,866	
Carbone		
$C_6H_4O_2(quinone) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons C_6H_4(OH)_2$	+ 0,699	+ 0,696(HCl, $HClO_4$, H_2SO_4 1 M)
$2CO_2(g) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2C_2O_4$	– 0,49	
Cérium		
$Ce^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ce^{3+}$		+ 1,70($HClO_4$ 1 M) ; + 1,61(HNO_3 1 M) ; + 1,44(H_2SO_4 1 M)

Demi-réaction	E^0/V*	Potentiels conditionnels/V†
Chlore		
$Cl_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-$	+ 1,359	
$HClO + H^+ + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}Cl_2(g) + H_2O$	+ 1,63	
$ClO_3^- + 6H^+ + 5e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}Cl_2(g) + 3H_2O$	+ 1,47	
Chrome		
$Cr^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Cr(s)$	– 0,744	
$Cr^{3+} + e^- \rightleftharpoons Cr^{2+}$	– 0,408	
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+ 1,33	
Cobalt		
$Co^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Co(s)$	– 0,277	
$Co^{3+} + e^- \rightleftharpoons Co^{2+}$	+ 1,808	
Cuivre		
$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s)$	+ 0,337	
$Cu^{2+} + e^- \rightleftharpoons Cu^+$	+ 0,153	
$Cu^+ + e^- \rightleftharpoons Cu(s)$	+ 0,521	
$Cu^{2+} + I^- + e^- \rightleftharpoons CuI(s)$	+ 0,86	
$CuI(s) + e^- \rightleftharpoons Cu(s) + I^-$	– 0,185	
Étain		
$Sn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn(s)$	– 0,136	– 0,16($HClO_4$ 1 M)
$Sn^{4+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn^{2+}$	+ 0,154	+ 0,14(HCl 1 M)
Fer		
$Fe^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Fe(s)$	– 0,440	
$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$	+ 0,771	+ 0,700(HCl 1 M) ; + 0,732($HClO_4$ 1 M) ; + 0,68(H_2SO_4 1 M)
$Fe(CN)_6^{3-} + e^- \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{4-}$	+ 0,36	+ 0,71(HCl 1 M) ; + 0,72($HClO_4$, H_2SO_4 1 M)
Fluor		
$F_2(g) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2HF(aq)$	+ 3,06	
Hydrogène		
$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g)$	0,000	– 0,005(HCl, $HClO_4$ 1 M)
Iode		
$I_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-$	+ 0,5355	
$I_2(aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-$	+ 0,615‡	
$I_3^- + 2e^- \rightleftharpoons 3I^-$	+ 0,536	
$ICl_2^- + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}I_2(s) + 2Cl^-$	+ 1,056	
$IO_3^- + 6H^+ + 5e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}I_2(s) + 3H_2O$	+ 1,196	
$IO_3^- + 6H^+ + 5e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}I_2(aq) + 3H_2O$	+ 1,178‡	
$IO_3^- + 2Cl^- + 6H^+ + 4e^- \rightleftharpoons ICl_2^- + 3H_2O$	+ 1,24	
$H_5IO_6 + H^+ + 2e^- \rightleftharpoons IO_3^- + 3H_2O$	+ 1,601	
Lithium		
$Li^+ + e^- \rightleftharpoons Li(s)$	– 3,045	
Magnésium		
$Mg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mg(s)$	– 2,363	
Manganèse		
$Mn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mn(s)$	– 1,180	
$Mn^{3+} + e^- \rightleftharpoons Mn^{2+}$		+ 1,51(H_2SO_4 7,5 M)
$MnO_2(s) + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2H_2O$	+ 1,23	
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$	+ 1,51	
$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightleftharpoons MnO_2(s) + 2H_2O$	+ 1,695	
$MnO_4^- + e^- \rightleftharpoons MnO_4^{2-}$	+ 0,564	
Mercure		
$Hg_2^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg(l)$	+ 0,788	+ 0,274(HCl 1 M) ; + 0,776($HClO_4$ 1 M) ; + 0,674(H_2SO_4 1 M)
$2Hg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Hg_2^{2+}$	+ 0,920	+ 0,907($HClO_4$ 1 M)
$Hg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Hg(l)$	+ 0,854	
$Hg_2Cl_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg(l) + 2Cl^-$	+ 0,268	+ 0,244 (KCl sat) ; + 0,282(KCl 1 M) ; + 0,334 (KCl 0,1 M)
$Hg_2SO_4(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg(l) + 2SO_4^{2-}$	+ 0,615	

Demi-réaction	E^0/V*	Potentiels conditionnels/V†
Nickel		
$Ni^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ni(s)$	– 0,250	
Oxygène		
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	+ 1,776	
$HO_2^- + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons 3OH^-$	+ 0,88	
$O_2(g) + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	+ 1,229	
$O_2(g) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2O_2$	+ 0,682	
$O_3(g) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons O_2(g) + H_2O$	+ 2,07	
Palladium		
$Pd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pd(s)$	+ 0,987	
Platine		
$PtCl_4^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons Pt(s) + 4Cl^-$	+ 0,755	
$PtCl_6^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons PtCl_4^{2-} + 2Cl^-$	+ 0,68	
Plomb		
$Pb^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pb(s)$	– 0,126	– 0,14($HClO_4$ 1 M) ; – 0,29(H_2SO_4 1 M)
$PbO_2(s) + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2H_2O$	+ 1,455	
$PbSO_4(s) + 2e^- \rightleftharpoons Pb(s) + SO_4^{2-}$	– 0,350	
Potassium		
$K^+ + e^- \rightleftharpoons K(s)$	– 2,925	
Sélénium		
$H_2SeO_3 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons Se(s) + 3H_2O$	+ 0,740	
$SeO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2SeO_3 + H_2O$	+ 1,15	
Sodium		
$Na^+ + e^- \rightleftharpoons Na(s)$	– 2,714	
Soufre		
$S(s) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2S(g)$	+ 0,141	
$H_2SO_3 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons S(s) + 3H_2O$	+ 0,450	
$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2SO_3 + H_2O$	+ 0,172	
$S_4O_6^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 2S_2O_3^{2-}$	+ 0,08	
$S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 2SO_4^{2-}$	+ 2,01	
Thallium		
$Tl^+ + e^- \rightleftharpoons Tl(s)$	– 0,336	– 0,551(HCl 1 M) ; – 0,3($HClO_4$, H_2SO_4 1 M)
$Tl^{3+} + 2e^- \rightleftharpoons Tl^+$	+ 1,25	+ 0,77(HCl 1 M)
Titane		
$Ti^{3+} + e^- \rightleftharpoons Ti^{2+}$	– 0,369	
$TiO^{2+} + 2H^+ + e^- \rightleftharpoons Ti^{3+} + H_2O$	+ 0,099	+ 0,04(H_2SO_4 1 M)
Uranium		
$UO_2^{2+} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons U^{4+} + 2H_2O$	+ 0,334	
Vanadium		
$V^{3+} + e^- \rightleftharpoons V^{2+}$	– 0,255	
$VO^{2+} + 2H^+ + e^- \rightleftharpoons V^{3+} + H_2O$	+ 0,337	
$V(OH)_4^+ + 2H^+ + e^- \rightleftharpoons VO^{2+} + 3H_2O$	+ 1,00	+ 1,02(HCl, $HClO_4$ 1 M)
Zinc		
$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn(s)$	– 0,763	

* G. Milazzo, S. Caroli et V. K. Sharma, *Tables of Standard Electrode Potentials*. London : Wiley, 1978.

† E. H. Swift et E. A. Butler, *Quantitative Measurements and Chemical Equilibria*. New York : Freeman, 1972.

‡ Ces potentiels sont hypothétiques parce qu'ils correspondent à des solutions qui devraient être 1,00 M en Br_2 ou en I_2. Or, les solubilités de ces deux composés à 25°C ne sont respectivement que de 0,18 M et 0,0020 M. Pour les solutions saturées contenant un excès de $Br_2(l)$ ou de $I_2(s)$, il faut utiliser les potentiels standard des demi-réactions $Br_2(l) + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-$ ou $I_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-$. Par contre, pour des concentrations en Br_2 et en I_2 inférieures à la saturation, il faut employer ces potentiels hypothétiques.

Appendice 6

Utilisation des exponentielles et des logarithmes

Les scientifiques utilisent souvent une notation exponentielle pour représenter des données numériques.

A6A Notation exponentielle

On utilise un exposant pour indiquer que l'on répète une multiplication ou une division. Par exemple, 3^5 signifie

$$3 \times 3 \times 3 \times 3 \times 3 = 3^5 = 243$$

Le chiffre 5 est l'exposant du nombre 3 (3 constitue la base) ; dès lors, 3 élevé à la puissance 5 est égal à 243.

Un exposant négatif représente une division répétée. Par exemple, 3^{-5} signifie

$$\frac{1}{3} \times \frac{1}{3} \times \frac{1}{3} \times \frac{1}{3} \times \frac{1}{3} = \frac{1}{3^5} = 3^{-5} = 0,00412$$

Notez qu'en changeant le signe de l'exposant, on obtient l'*inverse* du nombre, c'est-à-dire

$$3^{-5} = \frac{1}{3^5} = \frac{1}{243} = 0,00412$$

Un nombre élevé à la puissance 1 est égal à lui-même et un nombre élevé à la puissance 0 est égal à 1. Par exemple,

$$4^1 = 4$$
$$4^0 = 1$$
$$67^0 = 1$$

A6A-1 Exposants fractionnaires

L'extraction de la racine d'un nombre est symbolisée par un exposant fractionnaire. La racine cinquième de 243 est égale à 3 ; en notation exponentielle, cette opération s'écrit

$$(243)^{1/5} = 3$$

Voici d'autres exemples :

$$25^{1/2} = 5$$

$$25^{-1/2} = \frac{1}{25^{1/2}} = \frac{1}{5}$$

A6A-2 Combinaison des exponentielles dans les multiplications et les divisions

La multiplication et la division de nombres exponentiels qui ont la même base s'effectuent en additionnant et en soustrayant les exposants. Par exemple,

$$3^3 \times 3^2 = (3 \times 3 \times 3)(3 \times 3) = 3^{(3+2)} = 3^5 = 243$$

$$3^4 \times 3^{-2} \times 3^0 = (3 \times 3 \times 3)\left(\frac{1}{3} \times \frac{1}{3}\right) \times 1 = 3^{(4-2+0)} = 3^2 = 9$$

$$\frac{5^4}{5^2} = \frac{5 \times 5 \times 5 \times 5}{5 \times 5} = 5^{(4-2)} = 5^2 = 25$$

$$\frac{2^3}{2^{-1}} = \frac{2 \times 2 \times 2}{1/2} = 2^{[3-(-1)]} = 2^4 = 16$$

A6A-3 Extraction de la racine d'une exponentielle

Pour obtenir la racine d'une exponentielle, on divise l'exposant par la racine souhaitée. Par exemple,

$$(5^4)^{1/2} = (5 \times 5 \times 5 \times 5)^{1/2} = 5^{(4/2)} = 5^2 = 25$$

$$(10^{-8})^{1/4} = 10^{(-8/4)} = 10^{-2}$$

$$(10^{-9})^{1/2} = 10^{(9/2)} = 10^{4,5}$$

A6B Utilisation des exponentielles dans les notations scientifiques

Les scientifiques et les ingénieurs sont souvent amenés à utiliser des nombres très grands ou très petits pour lesquels l'écriture décimale habituelle est peu commode ou même impossible. Par exemple, la représentation du nombre d'Avogadro sous forme décimale requiert 21 zéros à la suite du nombre 602. En notation scientifique, ce nombre est le produit de deux nombres, l'un sous forme décimale et l'autre sous forme d'une puissance de 10. Ainsi, le nombre d'Avogadro s'écrit $6{,}02 \cdot 10^{23}$. Voici d'autres exemples :

$$4{,}32 \cdot 10^3 = 4{,}32 \times 10 \times 10 \times 10 = 4320$$

$$4{,}32 \cdot 10^{-3} = 4{,}32 \times \frac{1}{10} \times \frac{1}{10} \times \frac{1}{10} = 0{,}00432$$

$$0{,}002002 = 2{,}002 \times \frac{1}{10} \times \frac{1}{10} \times \frac{1}{10} = 2{,}002 \cdot 10^{-3}$$

$$375 = 3{,}75 \times 10 \times 10 = 3{,}75 \cdot 10^2$$

En notation scientifique un nombre peut être représenté sous plusieurs formes équivalentes. Ainsi,

$$4{,}32 \cdot 10^3 = 43{,}2 \cdot 10^2 = 432 \cdot 10^1 = 0{,}432 \cdot 10^4 = 0{,}0432 \cdot 10^5$$

La valeur de l'exposant est égale au nombre de positions dont la virgule doit être déplacée pour passer d'une notation scientifique à la notation purement décimale. Le déplacement se fait vers la droite si l'exposant est positif et vers la gauche s'il est négatif. On inverse l'opération pour transformer les nombres décimaux en notation scientifique.

A6C Opérations arithmétiques avec des notations scientifiques

L'utilisation de la notation scientifique permet d'éviter des erreurs décimales dans les calculs arithmétiques, comme le montrent les exemples suivants.

A6C-1 Multiplication

Dans ce cas, on multiplie les parties décimales des nombres et on additionne les exposants. Ainsi,

$$\begin{aligned} 420\,000 \times 0{,}0300 &= (4{,}20 \cdot 10^5)(3{,}00 \cdot 10^{-2}) \\ &= 12{,}60 \cdot 10^3 = 1{,}26 \cdot 10^4 \\ 0{,}0060 \times 0{,}000020 &= 6{,}0 \cdot 10^{-3} \times 2{,}0 \cdot 10^{-5} \\ &= 12 \cdot 10^{-8} = 1{,}2 \cdot 10^{-7} \end{aligned}$$

A6C-2 Division

Dans ce cas, on divise les parties décimales des nombres et on soustrait l'exposant du dénominateur de celui du numérateur. Par exemple,

$$\frac{0{,}015}{5000} = \frac{15 \cdot 10^{-3}}{5{,}0 \cdot 10^3} = 3{,}0 \cdot 10^{-6}$$

A6C-3 Addition et soustraction

L'addition ou la soustraction de nombres exprimés en notation scientifique nécessite qu'ils soient tous exprimés dans la même puissance de 10 avant d'en additionner ou d'en soustraire les parties décimales. Ainsi,

$$\begin{aligned} 2{,}00 \cdot 10^{-11} + 4{,}00 \cdot 10^{-12} - 3{,}00 \cdot 10^{-10} & \\ = 2{,}00 \cdot 10^{-11} + 0{,}400 \cdot 10^{-11} - 30{,}0 \cdot 10^{-11} & \\ = -27{,}6 \cdot 10^{-11} = -2{,}76 \cdot 10^{-10} & \end{aligned}$$

A6C-4 Comment élever à une puissance un nombre écrit en notation scientifique

Il suffit d'élever chaque partie du nombre à la puissance demandée. Par exemple,

$$\begin{aligned} (2 \cdot 10^{-3})^4 &= (2)^4 \times (10^{-3})^4 = 16 \cdot 10^{-(3 \times 4)} \\ &= 16 \cdot 10^{-12} = 1{,}6 \cdot 10^{-11} \end{aligned}$$

A6C-5 Comment tirer la racine d'un nombre écrit en notation scientifique

On écrit le nombre de manière à ce que l'exposant de 10 soit divisible par la racine. Ainsi,

$$(4{,}0 \cdot 10^{-5})^{1/3} = (40 \cdot 10^{-6})^{1/3} = \sqrt[3]{40} \times \sqrt[3]{10^{-6}} = 3{,}4 \cdot 10^{-2}$$

A6D Logarithmes

Le lecteur dispose probablement d'une calculatrice électronique donnant les logarithmes décimaux (touche *log*) et les exponentielles en base 10 (touche 10^x). Cependant,

il est souhaitable de comprendre ce qu'est un logarithme et de connaître ses principales propriétés.

Le logarithme d'un nombre est la puissance à laquelle il faut élever le nombre de base (usuellement 10) pour obtenir le nombre voulu. Un logarithme est donc un exposant de la base 10. D'après les propriétés des nombres exponentiels vues dans les paragraphes précédents, on peut déduire les conclusions suivantes à propos des logarithmes :

1. Le logarithme d'un produit est égal à la somme des logarithmes des nombres constituant le produit.

$$\log (100 \times 1000) = \log 10^2 + \log 10^3 = 2 + 3 = 5$$

2. Le logarithme d'un quotient est égal à la différence des logarithmes des nombres individuels.

$$\log (100/1000) = \log 10^2 - \log 10^3 = 2 - 3 = -1$$

3. Le logarithme d'un nombre élevé à une puissance donnée est égal au logarithme du nombre multiplié par cette puissance.

$$\log (1000)^2 = 2 \times \log 10^3 = 2 \times 3 = 6$$

$$\log (0{,}01)^6 = 6 \times \log 10^{-2} = 6 \times (-2) = -12$$

4. Le logarithme de la racine d'un nombre est égal à ce nombre divisé par la racine.

$$\log (1000)^{1/3} = \frac{1}{3} \times \log 10^3 = \frac{1}{3} \times 3 = 1$$

Les deux exemples suivants illustrent ces relations :

$$\log 40 \cdot 10^{20} = \log 4{,}0 \cdot 10^{21} = \log 4{,}0 + \log 10^{21} = 0{,}60 + 21 = 21{,}60$$

$$\log 2{,}0 \cdot 10^{-6} = \log 2{,}0 + \log 10^{-6} = 0{,}30 + (-6) = -5{,}70$$

Dans ce dernier exemple, on peut éviter l'opération de soustraction en représentant le logarithme par un nombre entier *négatif* suivi d'un nombre décimal *positif* :

$$\log 2{,}0 \cdot 10^{-6} = \log 2{,}0 + \log 10^{-6} = \bar{6}{,}30$$

Le logarithme du nombre comprend deux termes, la *caractéristique* (le nombre à gauche de la virgule) et la *mantisse* (le nombre à sa droite). La caractéristique indique la position de la virgule quand on exprime le nombre en notation décimale. La mantisse est le logarithme d'un nombre compris entre 1,00 et 9,99 ; elle est *toujours* positive et est comprise entre 0,000 et 0,999. Ainsi, dans le dernier exemple, la caractéristique vaut – 6 et la mantisse + 0,30.

Appendice 7

Calculs volumétriques utilisant la normalité et la masse équivalente

La **normalité** d'une solution exprime le nombre d'équivalents de soluté contenus dans 1 L de solution ou le nombre de milliéquivalents de soluté contenus dans 1 mL. Tout comme la mole et la millimole, l'équivalent et le milliéquivalent sont des unités qui permettent d'exprimer la quantité d'une espèce chimique. Toutefois, ils sont définis de manière à ce que l'on puisse écrire, au point d'équivalence de *tout* titrage,

$$\text{nombre méq d'analyte présent} = \text{nombre méq de réactif étalon ajouté} \qquad \text{(A7-1)}$$

ou

$$\text{nombre éq d'analyte présent} = \text{nombre éq de réactif étalon ajouté} \qquad \text{(A7-2)}$$

Par conséquent, il n'est pas nécessaire de calculer des rapports stœchiométriques tels que ceux qui ont été décrits dans le paragraphe 13C-3 (page 308) chaque fois qu'on fait un calcul de dosage. En fait, on tient implicitement compte de la stœchiométrie dans la manière de définir l'équivalent et le milliéquivalent.

A7A Définitions de l'équivalent et du milliéquivalent

Contrairement au nombre de moles, la quantité de substance contenue dans un équivalent peut varier d'une réaction à l'autre. Par conséquent, la masse de l'équivalent d'un composé ne peut jamais être calculée *sans faire référence à la réaction chimique* dans laquelle il est impliqué, directement ou indirectement. De même, la normalité d'une solution ne peut jamais être spécifiée *sans considérer cette réaction.*

A7A-1 Masses équivalentes dans les réactions acido-basiques

La masse équivalente d'une substance participant à une réaction acido-basique est la quantité de cette substance (molécule, ion ou ensemble d'ions tel que NaOH) qui réagit avec, ou qui fournit 1 mol d'ions H^+ *à cette réaction.*[1] Un milliéquivalent est égal à 1/1000 d'un équivalent.

La relation entre la masse équivalente (M *éq*) et la masse molaire (M) est évidente pour les acides et les bases forts, ainsi que pour les autres acides et bases qui ne contiennent qu'un seul ion H^+ ou OH^- actif. Par exemple, les masses équivalentes de l'hydroxyde de potassium, de l'acide chlorhydrique et de l'acide acétique sont égales à leurs masses molaires puisque chacune de ces molécules ne possède qu'un seul ion H^+ ou OH^- actif.

[1] L'UICPA définit qu'un équivalent correspond au transfert d'un ion H^+ dans une réaction acido-basique, d'un électron dans une réaction rédox, ou d'un ion portant une charge unitaire. Exemples : 1/2mol H_2SO_4, 1/5mol $KMnO_4$, 1/3mol Fe^{3+}. **DOI**: 10.1351/goldbook.E02192.

L'hydroxyde de baryum, qui contient deux ions OH^- identiques, réagit avec deux ions H^+ dans toute réaction acido-basique, sa masse équivalente est donc égale à la moitié de sa masse molaire :

$$M\,éq\ \mathrm{Ba(OH)_2} = \frac{M_{\mathrm{Ba(OH)_2}}}{2}$$

La situation est plus complexe pour les acides et les bases qui contiennent au moins deux ions H^+ ou OH^- dont les constantes de dissociation sont différentes. Ainsi, en présence de certains indicateurs, on ne titre que le premier des trois ions H^+ de l'acide phosphorique :

$$\mathrm{H_3PO_4 + OH^- \rightarrow H_2PO_4^- + H_2O}$$

Avec certains autres indicateurs, le virage ne se produit qu'après la réaction de deux ions H^+ :

$$\mathrm{H_3PO_4 + 2OH^- \rightarrow HPO_4^{2-} + 2H_2O}$$

Pour un titrage correspondant à la première réaction, la masse équivalente de l'acide phosphorique est égale à sa masse molaire ; pour la deuxième réaction, la masse équivalente ne vaut que la moitié de la masse molaire. Si l'on ignore laquelle de ces deux réactions est impliquée, *il est impossible* de définir la masse équivalente de l'acide phosphorique de manière non ambiguë. (En raison du fait qu'il n'est guère possible de titrer le troisième ion H^+, on n'utilise généralement pas de masse équivalente égale au tiers de la masse molaire de H_3PO_4.)

A7A-2 Masses équivalentes dans les réactions d'oxydoréduction

La masse équivalente d'une espèce participant à une réaction d'oxydoréduction est la quantité qui, directement ou indirectement, fournit ou consomme 1 mole d'électrons. La valeur numérique de la masse équivalente se calcule aisément en divisant la masse molaire de la substance étudiée par la variation du nombre d'oxydation associée à cette réaction. Par exemple, dans le cas de l'oxydation de l'ion oxalate par l'ion permanganate :

$$\mathrm{5C_2O_4^{2-} + 2MnO_4^- + 8H^+ \rightarrow 10CO_2(g) + 2Mn^{2+} + 8H_2O} \qquad \text{(A7-3)}$$

la variation du nombre d'oxydation du manganèse est égale à 5 puisque cet élément passe de l'état + 7 à l'état + 2. Les masses équivalentes de MnO_4^- et Mn^{2+} valent donc un cinquième de leurs masses molaires. Chaque atome de carbone de l'ion oxalate est oxydé de l'état + 3 à l'état + 4, et l'ion oxalate fournit donc deux électrons. Par conséquent, la masse équivalente de l'oxalate de sodium est égale à la moitié de sa masse molaire. Il est également possible d'attribuer une masse équivalente au dioxyde de carbone produit par la réaction. Puisque cette molécule ne contient qu'un seul atome de carbone et que cet atome subit un changement de nombre d'oxydation de 1, la masse équivalente et la masse molaire sont identiques.

Notez qu'en évaluant la masse équivalente d'une substance, on considère *uniquement la variation de son nombre d'oxydation* au cours du titrage effectué. Par exemple, s'il faut déterminer la teneur en manganèse d'un échantillon contenant Mn_2O_3 par un titrage basé sur la réaction donnée par l'équation A7-3, le fait que chaque manganèse dans Mn_2O_3 ait un nombre d'oxydation de + 3 ne joue aucun rôle dans la détermination de la masse équivalente. En fait, on doit admettre que, par un traitement adéquat, tout le manganèse est oxydé à l'état + 7 avant de commencer le

titrage. Chaque manganèse provenant de Mn_2O_3 est ensuite réduit de l'état + 7 à l'état + 2 dans l'étape de titrage. La masse équivalente est donc égale à la masse molaire de Mn_2O_3 divisée par $2 \times 5 = 10$.

Comme dans les réactions acido-basiques, la masse équivalente d'un agent oxydant ou réducteur donné n'est pas invariante. Ainsi, le permanganate de potassium réagit dans certaines conditions pour donner MnO_2 :

$$MnO_4^- + 3e^- + 2H_2O \rightarrow MnO_2(s) + 4OH^-$$

Dans cette réaction, l'état d'oxydation du manganèse passe de + 7 à + 4 et la masse équivalente du permanganate est donc égale à sa masse molaire divisée par 3 (au lieu de 5 dans l'exemple précédent).

A7A-3 Masses équivalentes dans les réactions de précipitation et de complexation

La masse équivalente d'une espèce participant à une réaction de précipitation ou de complexation est la masse qui réagit avec, ou qui fournit une mole de cation *réactif* s'il est monovalent, une demi-mole s'il est divalent, un tiers de mole s'il est trivalent, et ainsi de suite. Il est important de noter que le cation de référence est toujours *le cation directement impliqué dans la réaction analytique* et pas nécessairement le cation contenu dans le composé dont on définit la masse équivalente.

EXEMPLE A7-1

Définissez les masses équivalentes de $AlCl_3$ et BiOCl si les deux composés sont dosés par un titrage de précipitation par $AgNO_3$:

$$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl(s)$$

Solution

Dans cet exemple, le calcul de la masse équivalente est basé sur le nombre de moles d'ions argent impliqués dans le titrage de chacun de deux composés. Puisque 1 mol de Ag^+ réagit avec 1 mol de Cl^- fournie par un tiers de mole de $AlCl_3$, on peut écrire

$$M\,éq\ AlCl_3 = \frac{M_{AlCl_3}}{3}$$

Puisque chaque mole de BiOCl réagit avec 1 seul ion Ag^+,

$$M\,éq\ BiOCl = \frac{M_{BiOCl}}{1}$$

Notez que le fait que Bi^{3+} (ou Al^{3+}) est trivalent n'a pas d'importance parce que la définition est basée *sur le cation impliqué dans le titrage* : Ag^+.

A7B Définition de la normalité

La normalité c_N d'une solution exprime le nombre de milliéquivalents de soluté contenus dans 1 mL de solution ou le nombre d'équivalents contenus dans 1 L. Ainsi, une solution d'acide chlorhydrique 0,20 N contient 0,20 méq de HCl par millilitre de solution ou 0,20 éq par litre.

La normalité d'une solution est définie d'une manière analogue à l'équation 4-2. Ainsi, pour une solution de l'espèce A, la normalité $c_{N(A)}$ est donnée par les équations

$$c_{N(A)} = \frac{\text{n méq A}}{\text{n mL solution}} \tag{A7-4}$$

$$c_{N(A)} = \frac{\text{n éq A}}{\text{n L solution}} \tag{A7-5}$$

A7C Quelques relations algébriques utiles

Deux paires d'équations algébriques, analogues aux équations 13-1 et 13-2 ainsi qu'aux équations 13-3 et 13-4 du chapitre 13, s'appliquent lorsqu'on utilise des normalités :

$$\text{quantité de A en méq} = \frac{\text{masse A(g)}}{\text{millimasse équivalente A(g/méq)}} \tag{A7-6}$$

$$\text{quantité de A en éq} = \frac{\text{masse A(g)}}{\text{masse équivalente A (g/éq)}} \tag{A7-7}$$

$$\text{quantité de A en méq} = V(\text{mL}) \times c_{N(A)}(\text{méq/mL}) \tag{A7-8}$$

$$\text{quantité de A en éq} = V(\text{L}) \times c_{N(A)}(\text{éq/L}) \tag{A7-9}$$

A7D Calcul de la normalité de solutions étalons

L'exemple A7-2 montre comment calculer la normalité d'une solution étalon à partir des données relatives à sa préparation.

EXEMPLE A7-2

Décrivez la préparation de 5,000 L de Na_2CO_3 0,1000 N (105,99 g/mol) à partir de l'étalon primaire solide, en sachant que la solution sera utilisée pour effectuer des titrages correspondant à la réaction

$$CO_3^{2-} + 2H^+ \rightarrow H_2O + CO_2$$

Solution

L'application de l'équation A7-9 donne

$$\text{quantité de } Na_2CO_3 = V_{soln}\,(\text{L}) \times c_{N(Na_2CO_3)}\,(\text{éq/L})$$

$$= 5{,}000\ \text{L} \times 0{,}1000\ \text{éq/L} = 0{,}5000\ \text{éq } Na_2CO_3$$

En reformulant l'équation A7-7, on obtient

$$\text{masse de } Na_2CO_3 = \text{quantité de } Na_2CO_3 \text{ en éq} \times M\ éq \text{ de } Na_2CO_3$$

Mais puisque chaque mole de Na_2CO_3 contient 2 éq du composé,

$$\text{masse de } Na_2CO_3 = 0,5000 \text{ éq } Na_2CO_3 \times \frac{105,99 \text{ g } Na_2CO_3}{2 \text{ éq } Na_2CO_3} = 26,50 \text{ g}$$

Il faut donc dissoudre 26,50 g de Na_2CO_3 dans l'eau et diluer jusqu'à 5,000 L.

Notez que lorsque l'ion carbonate réagit avec deux ions H^+, la masse de carbonate de sodium requise pour préparer une solution 0,10 N est exactement la moitié de celle qui est nécessaire à la préparation d'une solution 0,10 M.

A7E Traitement des données de titrage en termes de normalités

A7E-1 Calcul des normalités à partir de données de titrage

Les exemples A7-3 et A7-4 illustrent le calcul de la normalité à partir de données d'étalonnage. Notez que ces exemples ressemblent aux exemples 13-4 et 13-5 du chapitre 13.

EXEMPLE A7-3

Il a fallu ajouter 29,71 mL de $Ba(OH)_2$ 0,03926 N à exactement 50,00 mL d'une solution de HCl pour atteindre le point de fin de titrage du vert de bromocrésol. Calculez la normalité du HCl.

Comme la molarité de $Ba(OH)_2$ vaut la moitié de sa normalité,

$$c_{Ba(OH)_2} = 0,03926 \frac{\text{méq}}{\text{mL}} \times \frac{1 \text{ mmol}}{2 \text{ méq}} = 0,01963 \text{ M}$$

Solution

Puisque les calculs sont basés sur les milliéquivalents,

$$\text{quantité de HCl en méq} = \text{quantité de } Ba(OH)_2 \text{ en méq}$$

Le nombre de milliéquivalents de l'étalon s'obtient à partir de l'équation A7-8 :

$$\text{quantité de } Ba(OH)_2 = 29,71 \text{ mL } Ba(OH)_2 \times 0,03926 \frac{\text{méq } Ba(OH)_2}{\text{mL } Ba(OH)_2}$$

Pour obtenir le nombre de milliéquivalents de HCl, on écrit

$$\text{quantité de HCl} = (29,71 \times 0,01963) \text{ méq } Ba(OH)_2 \times \frac{1 \text{ méq HCl}}{\text{méq } Ba(OH)_2}$$

En couplant ce résultat avec l'équation A7-8, on obtient

$$\text{quantité de HCl} = 50{,}0\ \text{mL} \times c_{\text{N(HCl)}}\ \text{méq/mL}$$
$$= (29{,}71 \times 0{,}03926 \times 1)\ \text{méq HCl}$$
$$c_{\text{N(HCl)}} = \frac{(29{,}71 \times 0{,}03926 \times 1)\ \text{méq HCl}}{50{,}00\ \text{mL HCl}} = 0{,}02333\ \text{N}$$

EXEMPLE A7-4

Le titrage de 0,2121 g de $Na_2C_2O_4$ pur (134,00 g/mol) a nécessité 43,31 mL de $KMnO_4$. Quelle est la normalité de la solution de $KMnO_4$? La réaction chimique s'écrit

$$2MnO_4^- + 5C_2O_4^{2-} + 16H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 10CO_2 + 8H_2O$$

Solution

Par définition, au point d'équivalence du titrage,

$$\text{quantité de } Na_2C_2O_4 \text{ en méq} = \text{quantité de } KMnO_4 \text{ en méq}$$

En combinant les équations A7-8 et A7-6 avec cette relation, on obtient

$$V_{KMnO_4} \times c_{\text{N(KMnO}_4\text{)}} = \frac{\text{masse } Na_2C_2O_4\,(\text{g})}{\text{m } M\acute{e}q\ Na_2C_2O_4\,(\text{g/méq})}$$

$$43{,}31\ \text{mL KMnO}_4 \times c_{\text{N(KMnO}_4\text{)}} = \frac{0{,}2121\ \text{g } Na_2C_2O_4}{0{,}13400\ \text{g } Na_2C_2O_4/2\ \text{méq}}$$

$$c_{\text{N(KMnO}_4\text{)}} = \frac{0{,}2121\ \text{g } Na_2C_2O_4}{43{,}31\ \text{mL KMnO}_4 \times 0{,}13400\ \text{g } Na_2C_2O_4/2\ \text{méq}}$$
$$= 0{,}073093\ \text{méq/mL KMnO}_4 = 0{,}07309\ \text{N}$$

Notez que la normalité trouvée ici vaut cinq fois la molarité calculée dans l'exemple 13-5.

A7E-2 Calcul de la quantité d'analyte à partir de données de titrage

Les exemples suivants illustrent la manière de calculer les concentrations en analyte lorsqu'on utilise les normalités. Notez que l'exemple A7-5 ressemble à l'exemple 13-6 du chapitre 13.

EXEMPLE A7-5

On dissout dans de l'acide un échantillon de 0,8040 g d'un minerai de fer. Le fer est ensuite réduit en Fe^{2+} et titré par 47,22 mL d'une solution de $KMnO_4$ 0,1121 N (0,02242 M). Calculez les résultats de cette analyse en termes de (a) % en Fe (55,847 g/mol) et (b) % en Fe_3O_4 (231,54 g/mol). La réaction de l'analyte avec le réactif est décrite par l'équation

$$MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$$

Solution

(a) Au point d'équivalence, on sait que

quantité de $KMnO_4$ en méq = quantité de Fe^{2+} en méq = quantité de Fe_3O_4 en méq

En utilisant les équations A7-8 et A7-6, on obtient

$$V_{KMnO_4}(mL) \times c_{N(KMnO_4)}(méq/mL) = \frac{\text{masse } Fe^{2+}(g)}{\text{m } M\,éq\ Fe^{2+}(g/méq)}$$

En portant les valeurs numériques dans ces équations, on obtient

$$\text{masse de } Fe^{2+} = 47,22\ \text{mL } KMnO_4 \times \frac{0,1121\ méq}{\text{mL } KMnO_4} \times \frac{0,055847\ g}{1\ méq}$$

Notez que la millimasse équivalente de Fe^{2+} est égale à sa millimasse molaire. La fraction massique en fer vaut

$$\%Fe^{2+} = \frac{(47,22 \times 0,1121 \times 0,055847)\ g\ Fe^{2+}}{0,8040\ g\ \text{échantillon}} \times 100\%$$

$$= 36,77\%$$

(b) Dans ce cas,

quantité de $KMnO_4$ en méq = quantité de Fe_3O_4 en méq

et

$$V_{KMnO_4}(mL) \times c_{N(KMnO_4)}(méq/mL) = \frac{\text{masse } Fe_3O_4(g)}{\text{m } M\,éq\ Fe_3O_4(g/méq)}$$

En portant les valeurs numériques dans ces équations, on obtient

$$\text{masse de } Fe_3O_4 = 47,22\ \text{mL } KMnO_4 \times \frac{0,1121\ méq}{\text{mL } KMnO_4} \times \frac{0,23154\ g\ Fe_3O_4}{3\ méq}$$

Notez que la millimasse équivalente de Fe_3O_4 vaut un tiers de sa millimasse molaire parce que chaque ion Fe^{2+} fournit un seul électron et que le composé est transformé en $3Fe^{2+}$ avant le titrage. Le pourcentage en Fe_3O_4 vaut donc

$$\%Fe_3O_4 = \frac{(47,22 \times 0,1121 \times 0,23154/3)\ g\ Fe_3O_4}{0,8040\ g\ \text{échantillon}} \times 100\%$$

$$= 50,81\%$$

Comme prévu, les résultats obtenus sont identiques à ceux de l'exemple 13-6.

EXEMPLE A7-6

Un échantillon de 0,4755 g contenant $(NH_4)_2C_2O_4$ et divers matériaux inertes est dissous dans de l'eau, et la solution est rendue très alcaline par addition de KOH. Le NH_3 libéré est recueilli dans 50,00 mL de H_2SO_4 0,1007 N (0,05035 M). L'excès de H_2SO_4 est titré en retour par 11,13 mL de NaOH 0,1214 N. Calculez les pourcentages en N (14,007 g/mol) et en $(NH_4)_2C_2O_4$ (124,10 g/mol) dans l'échantillon.

Solution

Au point d'équivalence, les nombres de milliéquivalents d'acide et de base sont égaux, mais il faut tenir compte que deux bases sont impliquées : NaOH et NH_3. Dès lors,

$$\text{quantité de } H_2SO_4 \text{ en méq} = \text{quantité de } NH_3 \text{ en méq} + \text{quantité de NaOH en méq}$$

Après reformulation,

$$\text{quantité de } NH_3 \text{ en méq} = \text{quantité de N en méq}$$
$$= \text{quantité de } H_2SO_4 \text{ en méq} - \text{quantité de NaOH en méq}$$

En portant dans les équations A7-6 et A7-8 les quantités de N et de H_2SO_4, on obtient

$$\frac{\text{masse N(g)}}{\text{m } M\acute{e}q \text{ N g (g/méq)}} = 50{,}00 \text{ mL } H_2SO_4 \times 0{,}1007 \frac{\text{méq}}{\text{mL } H_2SO_4}$$
$$- 11{,}13 \text{ mL NaOH} \times 0{,}1214 \frac{\text{méq}}{\text{mL NaOH}}$$

$$\text{masse de N} = (50{,}00 \times 0{,}1007 - 11{,}13 \times 0{,}1214) \text{ méq} \times 0{,}014007 \text{ g N/méq}$$

$$\%N = \frac{(50{,}00 \times 0{,}1007 - 11{,}13 \times 0{,}1214) \times 0{,}014007 \text{ g N}}{0{,}4755 \text{ g échantillon}} \times 100\%$$
$$= 10{,}85\%$$

Le nombre de milliéquivalents de $(NH_4)_2C_2O_4$ est égal au nombre de milliéquivalents de NH_3 et de N, mais la millimasse équivalente de $(NH_4)_2C_2O_4$ vaut la moitié de sa masse molaire. Dès lors,

$$\text{masse de } (NH_4)_2C_2O_4 = (50{,}00 \times 0{,}1007 - 11{,}13 \times 0{,}1214) \text{ méq} \times 0{,}12410 \text{ g N/2 méq}$$

$$\%(NH_4)_2C_2O_4$$
$$= \frac{(50{,}00 \times 0{,}1007 - 11{,}13 \times 0{,}1214) \times 0{,}06205 \text{ g } (NH_4)_2C_2O_4}{0{,}4755 \text{ g échantillon}} \times 100\%$$
$$= 48{,}07\%$$

Appendice 8

Composés recommandés pour la préparation de solutions étalons de quelques éléments courants*

Élément	Composé	M/g mol^{-1}	Solvant†	Notes
Aluminium	Al métallique	26,9815386	HCl dilué chaud	a
Antimoine	$KSbOC_4H_4O_6 \cdot \frac{1}{2}H_2O$	333,94	H_2O	c
Argent	$AgNO_3$	169,872	H_2O	a
Arsenic	As_2O_3	197,840	HCl dilué	i, b, d
Baryum	$BaCO_3$	197,335	HCl dilué	
Bismuth	Bi_2O_3	465,958	HNO_3	
Bore	H_3BO_3	61,83	H_2O	d, e
Brome	KBr	119,002	H_2O	a
Cadmium	CdO	128,410	HNO_3	
Calcium	$CaCO_3$	100,086	HCl dilué	i
Cérium	$(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$	548,218	H_2SO_4	
Chrome	$K_2Cr_2O_7$	294,185	H_2O	i, d
Cobalt	Co métallique	58,933195	HNO_3	a
Cuivre	Cu métallique	63,546	HNO_3 dilué	a
Étain	Sn métallique	118,71	HCl	
Fer	Fe métallique	55,845	HCl chaud	a
Fluor	NaF	41,9881725	H_2O	b
Iode	KIO_3	214,000	H_2O	i
Lanthane	La_2O_3	325,808	HCl chaud	f
Lithium	Li_2CO_3	73,89	HCl	a
Magnésium	MgO	40,304	HCl	
Manganèse	$MnSO_4 \cdot H_2O$	169,01	H_2O	g
Mercure	$HgCl_2$	271,49	H_2O	b
Molybdène	MoO_3	143,96	NaOH 1 M	
Nickel	Ni métallique	58,6934	HNO_3 chaud	a
Phosphore	KH_2PO_4	136,09	H_2O	
Plomb	$Pb(NO_3)_2$	331,2	H_2O	a
Potassium	KCl	74,55	H_2O	a
	$KHC_8H_4O_4$	204,22	H_2O	i, d
	$K_2Cr_2O_7$	294,182	H_2O	i, d
Silicium	Si métallique	28,085	NaOH conc.	
	SiO_2	60,083	HF	j
Sodium	NaCl	58,44	H_2O	i
	$Na_2C_2O_4$	133,998	H_2O	i, d

Appendice 9

Établissement des équations de propagation d'erreurs

Dans cet appendice, on établit plusieurs équations permettant de calculer l'écart-type pour des résultats obtenus à partir de divers types de calculs arithmétiques.

A9A Propagation des incertitudes de mesure

En général, les résultats d'une analyse nécessitent de traiter les données obtenues à partir de plusieurs mesures expérimentales indépendantes qui sont toutes affectées d'une incertitude aléatoire contribuant à l'erreur aléatoire globale du résultat final. Afin de montrer comment de telles incertitudes aléatoires affectent le résultat d'une analyse, admettons que le résultat y dépende des variables expérimentales a, b, c, ..., qui fluctuent toutes de manière aléatoire et indépendante. En d'autres termes, y est une fonction de a, b, c, ..., et on peut écrire

$$y = f(a, b, c, ...) \tag{A9-1}$$

L'incertitude dy_i est généralement exprimée en termes de l'écart à la moyenne $(y_i - \bar{y})$ qui dépend de la grandeur et du signe des incertitudes correspondantes da_i, db_i, dc_i, ... Donc,

$$dy_i = (y_i - \bar{y}) = f(da_i, db_i, dc_i, ...)$$

L'incertitude dy en fonction des incertitudes sur a, b, c, ... s'obtient en prenant la différentielle totale de l'équation A9-1, soit

$$dy = \left(\frac{\partial y}{\partial a}\right)_{b,c,...} da + \left(\frac{\partial y}{\partial b}\right)_{a,c,...} db + \left(\frac{\partial y}{\partial c}\right)_{a,b,...} dc + ... \tag{A9-2}$$

Pour obtenir une relation entre l'écart-type de y et les écarts-types de a, b et c pour une série de N mesures, on utilise l'équation 6-4 (page 103), ce qui implique d'élever l'équation A9-2 au carré, de sommer entre $i = 1$ et $i = N$, de diviser par $N - 1$, et de prendre la racine carrée du résultat. Le carré de l'équation A9-2 s'écrit

$$(dy)^2 = \left[\left(\frac{\partial y}{\partial a}\right)_{b,c,...} da + \left(\frac{\partial y}{\partial b}\right)_{a,c,...} db + \left(\frac{\partial y}{\partial c}\right)_{a,b,...} dc + ...\right]^2 \tag{A9-3}$$

Lorsqu'on élève l'équation A9-2 au carré, deux types de termes apparaissent dans le membre de droite de l'équation : des carrés et des produits. Les carrés sont de la forme

$$\left(\frac{\partial y}{\partial a}\right)^2 da^2, \left(\frac{\partial y}{\partial b}\right)^2 db^2, \left(\frac{\partial y}{\partial c}\right)^2 dc^2, ...$$

Les carrés sont toujours positifs et ne peuvent donc *jamais* s'annuler lors d'une sommation. Par contre, les produits peuvent être positifs ou négatifs, comme par exemple

$$\left(\frac{\partial y}{\partial a}\right)\left(\frac{\partial y}{\partial b}\right)dadb, \left(\frac{\partial y}{\partial a}\right)\left(\frac{\partial y}{\partial c}\right)dadc, \ldots$$

Si *da*, *db* et *dc* représentent des *incertitudes indépendantes* et *aléatoires*, certains de ces termes peuvent être négatifs et d'autres positifs. Dès lors, *la somme de ces termes doit tendre vers zéro*, surtout pour de grandes valeurs de *N*.

En raison de la tendance de ces termes à s'annuler, on peut admettre que la somme de l'équation A9-3 de $i = 1$ à $i = N$ est constituée exclusivement de termes carrés. Cette somme prend la forme

$$\Sigma(dy_i)^2 = \left(\frac{\partial y}{\partial a}\right)^2 \Sigma(da_i)^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial b}\right)^2 \Sigma(db_i)^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial c}\right)^2 \Sigma(dc_i)^2 + \ldots \qquad \text{(A9-4)}$$

En divisant par $N - 1$, on obtient

$$\frac{\Sigma(dy_i)^2}{N-1} = \left(\frac{\partial y}{\partial a}\right)^2 \frac{\Sigma(da_i)^2}{N-1} + \left(\frac{\partial y}{\partial b}\right)^2 \frac{\Sigma(db_i)^2}{N-1} + \left(\frac{\partial y}{\partial c}\right)^2 \frac{\Sigma(dc_i)^2}{N-1} + \ldots \qquad \text{(A9-5)}$$

Toutefois, d'après l'équation 6-4,

$$\frac{\Sigma(dy_i)^2}{N-1} = \Sigma\frac{(y_i - \bar{y})^2}{N-1} = s_y^2$$

où s_y^2 est la variance de *y*. De même,

$$\frac{\Sigma(dc_i)^2}{N-1} = \frac{\Sigma(a_i - \bar{a})^2}{N-1} = s_a^2$$

et ainsi de suite. Dès lors, l'équation A9-5 peut être écrite en termes de variances, soit

$$s_y^2 = \left(\frac{\partial y}{\partial a}\right)^2 s_a^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial b}\right)^2 s_b^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial c}\right)^2 s_c^2 + \ldots \qquad \text{(A9-6)}$$

A9B L'écart-type des résultats calculés

Dans ce paragraphe, on utilise l'équation A9-6 pour établir les relations qui permettent de calculer les écarts-types des résultats obtenus par cinq types d'opérations arithmétiques.

A9B-1 Addition et soustraction

Considérons le calcul de la quantité *y* à partir de trois quantités expérimentales *a*, *b* et *c* à l'aide de l'équation

$$y = a + b - c$$

Si l'on appelle les écarts-types de ces quantités s_y, s_a, s_b, et s_c, l'application de l'équation A9-6 conduit à

$$s_y^2 = \left(\frac{\partial y}{\partial a}\right)_{b,c}^2 s_a^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial b}\right)_{a,c}^2 s_b^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial c}\right)_{a,b}^2 s_c^2$$

Les dérivées partielles de y par rapport aux trois quantités expérimentales valent

$$\left(\frac{\partial y}{\partial a}\right)_{b,c} = 1 \; ; \qquad \left(\frac{\partial y}{\partial b}\right)_{a,c} = 1 \; ; \qquad \left(\frac{\partial y}{\partial c}\right)_{b,c} = -1$$

Par conséquent, la variance de y est donnée par

$$s_y{}^2 = (1)^2 s_a{}^2 + (1)^2 s_b{}^2 + (-1)^2 s_c{}^2 = s_a{}^2 + s_b{}^2 + s_c{}^2$$

et l'écart-type du résultat s'exprime par

$$s_y = \sqrt{s_a^2 + s_b^2 + s_c^2} \qquad \text{(A9-7)}$$

Ainsi donc, l'écart-type *absolu* d'une somme ou d'une différence est égal à la racine carrée de la somme des carrés des écarts-types *absolus* des termes qui constituent cette somme ou cette différence.

A9B-2 Multiplication et division

Considérons le cas où

$$y = \frac{ab}{c}$$

Les dérivées partielles de y par rapport à a, b et c valent

$$\left(\frac{\partial y}{\partial a}\right)_{b,c} = \frac{b}{c} \; ; \qquad \left(\frac{\partial y}{\partial b}\right)_{a,c} = \frac{a}{c} \; ; \qquad \left(\frac{\partial y}{\partial c}\right) = -\frac{ab}{c^2}$$

En portant ces valeurs dans l'équation A9-6, on obtient

$$s_y^2 = \left(\frac{b}{c}\right)^2 s_a^2 + \left(\frac{a}{c}\right)^2 s_b^2 + \left(-\frac{ab}{c^2}\right)^2 s_c^2$$

En divisant cette équation par le carré de l'équation initiale ($y^2 = a^2b^2/c^2$), on obtient

$$\frac{s_y^2}{y^2} = \frac{s_a^2}{a^2} + \frac{s_b^2}{b^2} + \frac{s_c^2}{c^2}$$

ou

$$\frac{s_y}{y} = \sqrt{\frac{s_a^2}{a^2} + \frac{s_b^2}{b^2} + \frac{s_c^2}{c^2}} \qquad \text{(A9-8)}$$

Ainsi, pour les produits et les quotients, l'écart-type *relatif* du résultat est égal à la racine carrée de la somme des carrés des écarts-types *relatifs* des termes qui constituent ces produits ou ces quotients.

A9B-3 Exponentielles

Considérons l'expression suivante

$$y = a^x$$

Dans ce cas, l'équation A9-6 prend la forme

$$s_y^2 = \left(\frac{\partial a^x}{\partial y}\right)^2 s_a^2$$

ou encore

$$s_y = \frac{\partial a^x}{\partial y} s_a$$

Mais

$$\frac{\partial a^x}{\partial y} = x a^{(x-1)}$$

Dès lors

$$s_y = x a^{(x-1)} s_a$$

et en divisant par l'équation initiale ($y = a^x$), on obtient finalement

$$\frac{s_y}{y} = \frac{x a^{(x-1)} s_a}{a^x} = x \frac{s_a}{a} \qquad \text{(A9-9)}$$

Ainsi donc, l'erreur relative sur le résultat est égale à l'erreur relative sur le nombre qui est élevé à une puissance, multipliée par cette puissance.

Notez que la propagation de l'erreur lorsqu'on élève un nombre à une puissance donnée est différente de la propagation de l'erreur dans une multiplication répétée. Par exemple, établissons l'incertitude sur le carré de 4,0 (± 0,2). Dans ce cas, l'erreur relative sur le résultat (16,0) est donnée par l'équation A9-9 :

$$s_y/y = 2 \times (0{,}2/4{,}0) = 0{,}1 \quad \text{soit} \quad 10\%$$

Considérons maintenant le cas où y est le produit de deux nombres *mesurés indépendamment* mais qui, par hasard, ont des valeurs identiques $a = 4{,}0$ (± 0,2) et $b = 4{,}0$ (± 0,2). Dans ce cas, l'erreur relative sur le produit $ab = 16{,}0$ est donnée par l'équation A9-8 :

$$s_y/y = \sqrt{(0{,}2/4{,}0)^2 + (0{,}2/4{,}0)^2} = 0{,}07 \quad \text{soit} \quad 7\%$$

La raison de cette anomalie apparente est due au fait que, dans le second cas, les signes associés à chacune des erreurs peuvent être pareils ou différents. S'ils sont pareils,

l'erreur est identique à celle qui est calculée dans le premier cas, où les signes *doivent* être les mêmes. Par contre, si un signe est positif et l'autre négatif, les erreurs relatives ont tendance à s'annuler. Dès lors, l'erreur probable se situe entre sa valeur maximale (10%) et zéro.

A9B-4 Logarithmes

Considérons l'expression

$$y = \log_{10} a$$

Dans ce cas, l'équation A9-6 s'écrit

$$s_y^2 = \left(\frac{\partial \log_{10} a}{\partial y}\right)^2 s_a^2$$

Mais

$$\frac{\partial \log_{10} a}{\partial y} = \frac{0,434}{a}$$

et

$$s_y = 0,434 \frac{s_a}{a} \qquad \text{(A9-10)}$$

Ainsi donc, l'écart-type *absolu* du logarithme d'un nombre est déterminé par l'écart-type *relatif* de ce nombre.

A9B-5 Exponentielles en base 10

Considérons la relation

$$y = 10^a$$

$$\left(\frac{\partial y}{\partial a}\right) = 10^a \log_e 10 = 10^a \ln 10 = 2,303 \times 10^a$$

$$s_y^2 = \left(\frac{\partial y}{\partial a}\right)^2 s_a^2$$

ou

$$s_y = \frac{\partial y}{\partial a} s_a = 2,303 \times 10^a s_a$$

En divisant par l'équation de départ, on obtient

$$\frac{s_y}{y} = 2,303 s_a \qquad \text{(A9-11)}$$

Ainsi donc, l'écart-type *relatif* d'une exponentielle en base 10 d'un nombre est déterminé par l'écart-type *absolu* de ce nombre.

Réponses aux questions et aux problèmes choisis

Chapitre 3

3-1. **(a)** RACINE donne la racine carrée positive. **(b)** MOYENNE donne la moyenne arithmétique. **(c)** PI donne la valeur de π avec 15 décimales. **(d)** FACT donne la factorielle d'un nombre. **(e)** EXP donne *e*, la base des logarithmes népériens, élevé à une puissance. **(f)** LOG donne le logarithme d'un nombre avec une base spécifiée ou, par défaut, le logarithme en base 10.

Chapitre 4

4-1. **(a)** La *millimole* est la quantité d'une espèce chimique, comme un atome, un ion, une molécule ou un électron, qui contient

$$6{,}02\cdot10^{23}\ \frac{\text{particules}}{\text{mole}}\times10^{-3}\ \frac{\text{mole}}{\text{millimole}}=6{,}02\cdot10^{20}\ \frac{\text{particules}}{\text{millimole}}$$

(c) La *masse millimolaire* d'une espèce est la masse en grammes d'une millimole de cette espèce.

4-3.

$$1\text{ L}=\frac{1000\text{ mL}}{1\text{ L}}\times\frac{1\text{ cm}^3}{\text{mL}}\times\left(\frac{\text{m}}{100\text{ cm}}\right)^3=10^{-3}\text{ m}^3$$

$$1\text{ M}=\frac{1\text{ mol}}{\text{L}}\times\frac{\text{L}}{10^{-3}\text{ m}^3}=\frac{1\text{ mol}}{10^{-3}\text{ m}^3}$$

4-4. **(a)** 320 MHz **(c)** 84,3 mol **(e)** 8,96 mm

4-5. Pour O, 15,9994 u = 15,9994 g/mol. Donc, 1 u = 1 g/mol et 1 g = 1 mol u.

4-7. $3{,}22\cdot10^{22}$ ions Na^+

4-9. **(a)** 0,251 mol **(b)** 3,07 mmol
(c) 0,0650 mol **(d)** 5,20 mmol

4-11. **(a)** 111 mmol **(b)** 2,44 mmol
(c) $7{,}30\cdot10^{-2}$ mmol **(d)** 103,5 mmol

4-13. **(a)** $2{,}31\cdot10^{4}$ mg **(b)** $9{,}87\cdot10^{3}$ mg
(c) $1{,}00\cdot10^{6}$ mg **(d)** $2{,}71\cdot10^{6}$ mg

4-15. **(a)** $1{,}92\cdot10^{3}$ mg **(b)** 246 mg

4-16. **(a)** 2,25 g **(b)** $2{,}60\cdot10^{-3}$ g

4-17. **(a)** pNa = 0,984 pCl = 1,197 pOH = 1,395
(c) pH = 0,398 pCl = 0,222 pZn = 1,00
(e) pK = 5,94 pOH = 6,291 $pFe(CN)_6$ = 6,790

4-18. **(a)** $4{,}9\cdot10^{-5}$ M **(c)** 0,26 M
(e) $2{,}4\cdot10^{-8}$ M **(g)** 5,8 M

4-19. **(a)** pNa = pBr = 1,533 pH = pOH = 7,00
(c) pBa = 2,26 pOH = 1,96 pH = 12,04
(e) pCa = 2,06 pBa = 2,18 pCl = 1,82 pH = pOH = 7,00

4-20. **(a)** 0,0955 M **(c)** $1{,}70\cdot10^{-8}$ M
(e) $4{,}5\cdot10^{-13}$ M **(g)** 0,733 M

4-21. **(a)** $[Na^+]=4{,}79\cdot10^{-2}$ M $[SO_4^{2-}]=2{,}87\cdot10^{-3}$ M
(b) pNa = 1,320 pSO_4 = 2,543

4-23. **(a)** $1{,}04\cdot10^{-2}$ M **(b)** $1{,}04\cdot10^{-2}$ M **(c)** $3{,}12\cdot10^{-2}$ M
(d) 0,288% (*m*/*v*) **(e)** 0,777 mmol Cl^- **(f)** 407 ppm
(g) 1,983 **(h)** 1,506

4-25. **(a)** 0,281 M **(b)** 0,843 M **(c)** 68,0 g

4-27. **(a)** Dissoudre 23,8 g d'éthanol dans l'eau et porter le volume à 500 mL.
(b) Mélanger 23,8 g d'éthanol avec 476,2 g d'eau.
(c) Dissoudre 23,8 mL d'éthanol dans l'eau et porter le volume à 500 mL.

4-29. Diluer 300 mL de solution et porter le volume à 750 mL.

4-31. **(a)** Dissoudre 6,37 g de $AgNO_3$ dans l'eau et porter le volume à 500 mL.
(b) Diluer 47,5 mL de HCl 6,00 M et porter le volume à 1,00 L.
(c) Dissoudre 2,98 g de $K_4Fe(CN)_6$ dans l'eau et porter le volume à 400 mL.
(d) Diluer 216 mL de la solution de $BaCl_2$ 0,400 M et porter le volume à 600 mL.
(e) Diluer 20,3 mL de la solution concentrée et porter le volume à 2,00 L.
(f) Dissoudre 1,67 g de Na_2SO_4 dans l'eau et porter le volume à 9,00 L.

4-33. 5,01 g

4-35. **(a)** 0,09218 g CO_2 **(b)** 0,0312 M HCl

4-37. **(a)** 1,50 g SO_2 **(b)** 0,064 M $HClO_4$

4-39. 2,93 L

Chapitre 5

5-1. **(a)** L'*erreur aléatoire* est la cause de la dispersion des résultats autour d'une valeur moyenne alors que l'*erreur systématique* est la cause de la différence entre la moyenne d'une série de données et la valeur présumée.
(c) L'*erreur absolue* est la différence entre la valeur mesurée et la valeur réelle alors que *l'erreur relative* est l'erreur absolue divisée par la valeur réelle.

5-2. (1) Mètre de référence légèrement plus long ou plus court que 1,00 m - erreur systématique.
(2) Marquage toujours lu sous un certain angle - erreur systématique.
(3) Variabilité de placement de la règle métallique pour mesurer une largeur de 3 m - erreur aléatoire.
(4) Variabilité d'interpolation des plus petites divisions du mètre de référence - erreur aléatoire.

5-4. (1) Balance pas étalonnée.
(2) Traces de doigts sur le flacon de pesage.
(3) Échantillon absorbant l'humidité atmosphérique.

5-5. (1) Étalonnage incorrect de la pipette.
(2) Température différente de la température d'étalonnage.
(3) Lecture du ménisque sous un angle incorrect.

5-7. Les erreurs constantes et les erreurs proportionnelles.

5-8. **(a)** – 0,08% **(c)** – 0,27%

5-9. **(a)** 33 g **(c)** 4,2 g

5-10. **(a)** 0,060% **(b)** 0,30% **(c)** 0,12%

5-11. **(a)** – 1,3% **(c)** – 0,13%

5-12.

	Moyenne	Médiane	Écart à la moyenne	Écart moyen
(a)	0,0106	0,0105	0,0004 ; 0,0002 ; 0,0001	0,0002
(b)	190	189	2 ; 0 ; 4 ; 3	2
(c)	39,59	39,65	0,24 ; 0,02 ; 0,34 ; 0,09	0,17

Chapitre 6

6-1. **(a)** L'*erreur-type de la moyenne* est l'écart-type d'un ensemble de données divisé par la racine carrée du nombre de ces données.
(c) La *variance* est le carré de l'écart-type.

6-2. **(a)** Un *paramètre* se rapporte aux quantités qui caractérisent une population ou une distribution de données. Une *statistique* est une estimation d'un paramètre faite à partir d'un échantillon.
(c) Les *erreurs aléatoires* résultent de variables incontrôlées. Les *erreurs systématiques* ont une cause spécifique.

6-3. **(a)** L'*écart-type de l'échantillon s* se rapporte à un échantillon de données :

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N}(x_i - \bar{x})^2}{N-1}}$$

L'*écart-type de la population* σ se rapporte à une population totale :

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N}(x_i - \mu)^2}{N}}$$

où μ est la moyenne de la population.

6-5. La probabilité d'un résultat entre 0 et 1σ est 0,342 ; la probabilité entre 1σ et 2σ est 0,135.

6-7.

	(a) Moyenne	(b) Médiane	(c) Étendue	(d) Écart-type	(e) CV/%
A	9,1	9,1	1,0	0,37	4,1
C	0,650	0,653	0,108	0,056	8,5
E	20,61	20,64	0,14	0,07	0,32

6-8.

	Erreur absolue	Erreur relative/‰
A	0,1	11,1
C	0,0195	31
E	0,03	1,3

6-9.

	s_y	CV/%	y
(a)	0,03	–1,4	–2,08(± 0,03)
(c)	$0{,}85 \cdot 10^{-16}$	1,42	$5{,}94(\pm 0{,}08) \cdot 10^{-16}$
(e)	0,00520	6,9	$7{,}6(\pm 0{,}5) \cdot 10^{-2}$

6-10.

	s_y	CV/%	y
(a)	$2{,}83 \cdot 10^{-10}$	4,25	$6{,}7(\pm 0{,}3) \cdot 10^{-9}$
(c)	0,1250	12,5	14(± 2)
(e)	25	50	50(± 25)

6-11.

	s_y	CV/%	y
(a)	0,00651	0,18	–3,699(± 0,006)
(c)	0,11	0,69	15,8(± 0,1)

6-12. **(a)** $s_y = 1{,}565 \cdot 10^{-12}$, CV = 2,2%, $y = 7{,}3(\pm 0{,}02) \cdot 10^{-11}$
6-13. $s_V = 0{,}145$, $V = 5{,}2(\pm 0{,}1)$ cm^3
6-15. CV = 0,6%
6-17. **(a)** $c_X = 2{,}029 \cdot 10^{-4}$ M **(b)** $S_{c_X} = 2{,}22 \cdot 10^{-6}$
(c) CV = 1,1%

6-19. **(a)** $s_1 = 0{,}096$ $s_2 = 0{,}077$ $s_3 = 0{,}084$ $s_4 = 0{,}090$
$s_5 = 0{,}104$ $s_6 = 0{,}083$
(b) 0,088

6-21. 3,5

Chapitre 7

7-1. La distribution des moyennes est plus étroite que la distribution des résultats individuels. C'est pourquoi l'écart-type de la moyenne de 5 mesures est plus petit que l'écart-type d'un seul résultat.

7-4.

	A	C	E
$\bar{x}$	2,86	70,19	0,824
s	0,24	0,08	0,051
IC à 95%	2,86 ± 0,30	70,19 ± 0,20	0,824 ± 0,081

L'intervalle de confiance à 95% est l'intervalle dans lequel on s'attend à ce que la moyenne réelle se trouve 95% du temps.

7-5. Série A, IC à 95% = 2,86 ± 0,26 ; série C, IC à 95% = 70,19 ± 0,079 ; série E, IC à 95% = 0,824 ± 0,088

7-7. **(a)** IC à 99% = (18,5 ± 9,3) µg Fe/mL
IC à 95% = (18,5 ± 7,1) µg Fe/mL
(b) IC à 99% = (18,5 ± 6,6) µg Fe/mL
IC à 95% = (18,5 ± 5,0) µg Fe/mL
(c) IC à 99% = (18,5 ± 4,6) µg Fe/mL
IC à 95% = (18,5 ± 3,5) µg Fe/mL

7-9. Pour IC à 95%, $N \approx 11$; pour IC à 99%, $N \approx 18$

7-11. **(a)** IC à 95% = (3,22 ± 0,15) mmol Ca/L
(b) IC à 95% = (3,22 ± 0,06) mmol Ca/L

7-13. **(a)** 11

7-15. Pour deux des éléments, il y a une différence significative, mais pour les trois autres, il n'y en a pas. Donc, le défendeur pourrait avoir des arguments pour alléguer un doute raisonnable.

7-17. On ne peut rejeter la valeur 5,6 au niveau de confiance à 95%.

7-19. $H_0 : \mu_{\text{actuel}} = \mu_{\text{précédent}}$; $H_a : \mu_{\text{actuel}} > \mu_{\text{précédent}}$. Erreur de type I, on rejette H_0 quand elle est vraie et on décide que le niveau de pollution est > au niveau précédent quand elle est fausse. Erreur de type II, on accepte H_0 quand elle est fausse et on décide qu'il n'y a pas de changement de niveau quand elle est > que précédemment.

7-20. **(a)** $H_0 : \mu_{\text{électrode}} = \mu_{\text{EDTA}}$; $H_a : \mu_{\text{électrode}} \neq \mu_{\text{EDTA}}$. Test bilatéral. Erreur de type I, on décide que les méthodes sont en accord alors qu'elles ne le sont pas. Erreur de type II, on décide que les méthodes ne sont pas en accord alors qu'elles le sont.
(c) $H_0 : \sigma_X^2 = \sigma_Y^2$; $H_a : \sigma_X^2 < \sigma_Y^2$. Test unilatéral. Erreur de type I, on décide que $\sigma_X^2 < \sigma_Y^2$ alors que c'est faux. Erreur de type II, on décide que $\sigma_X^2 = \sigma_Y^2$ alors que $\sigma_X^2 < \sigma_Y^2$.

7-21. **(a)** $t < t_{\text{critique}}$, donc aucune différence significative au niveau de confiance à 95%.
(b) Différence significative au niveau de confiance à 95%.
(c) À cause de la grande variabilité entre les échantillons, s_{surface} et s_{fond} sont importants et masquent les différences.

7-23. On peut être certain, au niveau de confiance compris entre 99% et 99,9%, que l'azote diffère selon la méthode de préparation. La probabilité que cette conclusion soit erronée est de 0,16%.

7-25. **(a)**

Source de variation	SC	dl	MQ	F
Inter-jus	4 × 7,715 = 30,86	5 – 1 = 4	0,913 × 8,45 = 7,715	8,45
Intra-jus	25 × 0,913 = 22,825	30 – 5 = 25	0,913	
Total	30,86 + 22,82 = 50,68	30 – 1 = 29		

(b) $H_0 : \mu_{\text{marque1}} = \mu_{\text{marque2}} = \mu_{\text{marque3}} = \mu_{\text{marque4}} = \mu_{\text{marque5}}$; H_a : au moins deux moyennes diffèrent.
(c) Les teneurs moyennes en acide ascorbique des cinq jus diffèrent au degré de confiance à 95%.

7-27. **(a)** $H_0 : \mu_{\text{analyste1}} = \mu_{\text{analyste2}} = \mu_{\text{analyste3}} = \mu_{\text{analyste4}}$; H_a : au moins deux moyennes diffèrent.
(b) Les analystes diffèrent au niveau de confiance à 95%.
(c) Différence significative entre l'analyste 2 et les analystes 1 et 4, mais pas l'analyste 3. Différence significative entre l'analyste 3 et l'analyste 1, mais pas l'analyste 4. Différence significative entre l'analyste 1 et l'analyste 4.

7-29. **(a)** $H_0 : \mu_{\text{EII}} = \mu_{\text{titrage EDTA}} = \mu_{\text{absorption atomique}}$; H_a : au moins deux moyennes diffèrent.
(b) On conclut que les trois méthodes donnent des résultats différents au niveau de confiance à 95%.
(c) Différence significative entre la méthode AA et le titrage par l'EDTA. Pas de différence significative entre le titrage par l'EDTA et la méthode EII, et pas de différence significative entre la méthode AA et la méthode EII.

7-31. **(a)** On ne peut pas rejeter au niveau de confiance à 95%.
(b) On peut rejeter au niveau de confiance à 95%.

Chapitre 8

8-1. Microanalyse de constituant à l'état de trace.
8-3. Étape 1 : identifier la population. Étape 2 : récolter un échantillon brut. Étape 3 : réduire l'échantillon brut en un échantillon de laboratoire.
8-5. 0,76%
8-7. **(a)** 1225 **(b)** 3403 **(c)** 10 000 **(d)** 122 500
8-9. **(a)** 8714 particules **(b)** 650 g **(c)** 0,32 mm
8-11. **(a)** Les concentrations moyennes varient significativement de jour en jour
(b) 79,19
(c) Réduire la variance d'échantillonnage
8-13. 8
8-15. **(b)** $y = -29{,}74\,x + 92{,}86$
(d) $\text{pCa}_{\text{inconnu}} = 2{,}608$; écart-type absolu = 0,079 ; écart-type relatif = 0,030
8-17. **(a)** $m = 0{,}07014$; $b = 0{,}008286$
(b) $s_m = 0{,}00067$; $s_b = 0{,}004039$; erreur standard = 0,00558
(c) IC à 95% pour $m = 0{,}07014 \pm 0{,}0019$; IC à 95% pour $b = 0{,}0083 \pm 0{,}0112$
(d) $c_{\text{inconnu}} = 5{,}77$ mM ; $s_{\text{inconnu}} = 0{,}09$; $\text{IC}_{\text{inconnu}} = 5{,}77 \pm 0{,}24$ mM
8-19. **(a)** $m = -8{,}456$; $b = 10{,}83$; erreur standard = 0,0459
(c) 162 ± 5 kJ/mol
(d) Aucune raison de douter que E_A ne vaut pas 172 kJ/mol avec 95% de niveau de confiance
8-21. **(c)** 5,2 ppm
8-23. $6{,}23 \cdot 10^{-4}$ M
8-25. **(c)** Pour $k = 2$, limite de détection = 0,14 ng/mL (92,1% de niveau de confiance) ; pour $k = 3$, limite de détection = 0,21 ng/mL (98,3% de niveau de confiance).
8-27. Moyenne = 96,52 ; $s_{\text{groupé}} = 1{,}27$; LCS = 98,08 ; LCI = 94,97 ; le processus était hors contrôle le 22e jour.

Chapitre 9

9-1. **(a)** Un *électrolyte faible* ne se dissocie que partiellement dans un solvant. Exemple : H_2CO_3.
(c) L'*acide conjugué d'une base de Brönsted-Lowry* est l'espèce qui se forme lorsque la base accepte un proton. NH_4^+ est l'acide conjugué de la base NH_3.
(e) Un *solvant amphiprotique* peut se comporter comme acide ou comme base. Exemple : H_2O.
(g) L'*autoprotolyse* est l'auto-dissociation d'un solvant qui forme à la fois son acide conjugé et sa base conjuguée.
(i) D'après le *principe de Le Châtelier,* la position d'équilibre d'un système se déplace toujours dans le sens qui s'oppose à l'effet de la contrainte appliquée au système.

9-2. **(a)** Un *soluté amphotère* est une espèce chimique qui peut se comporter comme un acide ou comme une base. Exemple : l'ion dihydrogénophosphate $H_2PO_4^-$.
(c) L'*effet de nivellement* caractérise un solvant dans lequel plusieurs acides (ou bases) se dissocient complètement. Exemple : l'eau, puisque des acides forts tels que HCl et $HClO_4$ s'y dissocient complètement.

9-3. L'expression thermodynamique de la constante d'équilibre ne fait pas intervenir les concentrations, mais les *activités* des espèces réagissantes. Par définition, l'activité d'un liquide pur ou d'un solide pur est égale à l'unité. Dans le cas d'une solution diluée, le solvant est considéré comme un liquide pur et son activité est aussi égale à l'unité. C'est pourquoi les solides purs, les liquides purs et les solvants d'une solution diluée n'apparaissent pas dans les expressions de la constante d'équilibre.

9-4.

	Acide	Base conjuguée
(a)	HOCl	OCl^-
(b)	NH_4^+	NH_3
(c)	$H_2PO_4^-$	HPO_4^{2-}

9-6. **(a)** $2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$
(c) $2CH_3NH_2 \rightleftharpoons CH_3NH_3^+ + CH_3NH^-$

9-7. **(a)** $K_b = \dfrac{K_e}{K_a} = \dfrac{1{,}00 \cdot 10^{-14}}{2{,}3 \cdot 10^{-11}} = \dfrac{[C_2H_5NH_2^+][OH^-]}{[C_2H_5NH_2]}$

$= 4{,}3 \cdot 10^{-4}$

(c) $K_a = \dfrac{[CH_3NH_2][H_3O^+]}{[CH_3NH_3^+]} = 2{,}3 \cdot 10^{-11}$

(e) $K_{\text{global}} = \dfrac{[H_3O^+]^3[AsO_4^{3-}]}{[H_3AsO_4]} = K_{a1}\,K_{a2}\,K_{a3} = 2{,}0 \cdot 10^{-21}$

9-8. **(a)** $K_s = [Cu^+][Br^-]$ **(b)** $K_s = [Hg^{2+}][Cl^-][I^-]$
(c) $K_s = [Pb^{2+}][Cl^-]^2$
9-10. **(b)** $K_s = 4{,}4 \cdot 10^{-11}$ **(d)** $K_s = 3{,}5 \cdot 10^{-10}$
9-13. **(a)** $7{,}04 \cdot 10^{-8}$ M **(b)** 1,48 M
9-15. **(a)** 0,0225 M **(b)** $1{,}6 \cdot 10^{-2}$ M
(c) $1{,}7 \cdot 10^{-6}$ M **(d)** $1{,}5 \cdot 10^{-2}$ M

9-17. **(a)** $PbI_2 > BiI_3 > CuI > AgI$
(b) $PbI_2 > CuI > AgI > BiI_3$
(c) $PbI_2 > BiI_3 > CuI > AgI$

9-20. **(a)** $[H_3O^+] = 1{,}34 \cdot 10^{-3}$ M ; $[OH^-] = 7{,}5 \cdot 10^{-12}$ M
(c) $[OH^-] = 6{,}37 \cdot 10^{-3}$ M ; $[H_3O^+] = 1{,}57 \cdot 10^{-12}$ M
(e) $[OH^-] = 5{,}66 \cdot 10^{-6}$ M ; $[H_3O^+] = 1{,}77 \cdot 10^{-9}$ M
(g) $[H_3O^+] = 5{,}24 \cdot 10^{-4}$ M ; $[OH^-] = 1{,}91 \cdot 10^{-11}$ M

9-21. **(a)** $[H_3O^+] = 1{,}58 \cdot 10^{-2}$ M
(b) $[H_3O^+] = 8{,}26 \cdot 10^{-9}$ M
(e) $[H_3O^+] = 2{,}11 \cdot 10^{-4}$ M

9-23. Le *pouvoir tampon* d'une solution est défini comme le nombre de moles d'acide fort (ou de base forte) qui fait varier le pH de 1,00 litre de cette solution de 1,00 unité de pH.

9-25. Les solutions sont toutes des tampons qui ont le même pH, mais qui diffèrent par leur pouvoir tampon qui est le plus élevé pour (a) et le plus faible pour (c).

9-26. **(a)** $C_6H_5NH_3^+/C_6H_5NH_2$
(c) $C_2H_5NH_3^+/C_2H_5NH_2$ ou $CH_3NH_3^+/CH_3NH_2$

9-27. 19,6 g

9-29. 387 mL

Chapitre 10

10-1. (a) L'*activité* a_A est la concentration effective d'une espèce A en solution. Le *coefficient d'activité* γ_A est le facteur numérique utilisé pour convertir la concentration molaire en activité : $a_A = \gamma_A [A]$.
(b) La *constante d'équilibre thermodynamique* s'applique à un système idéal dans lequel aucune espèce chimique n'est affectée par les autres. Une *constante d'équilibre en termes de concentrations* tient compte des influences réciproques des divers solutés. La constante d'équilibre thermodynamique est constante et indépendante de la force ionique ; l'autre constante d'équilibre basée sur les concentrations dépend de la force ionique.
10-3. (a) La force ionique diminue.
(b) La force ionique reste constante.
(c) La force ionique augmente.
10-5. Les molécules neutres ne portent aucune charge électrique et ne contribuent donc pas à la force ionique de la solution.
10-7. À force ionique égale, les coefficients d'activité des ions à charge multiple s'écartent plus de l'unité que les ions à charge unique.
10-9. (a) 0,12 **(c)** 2,4
10-10. (a) 0,22 **(c)** 0,08
10-12. (a) $1,8 \cdot 10^{-12}$ **(c)** $1,1 \cdot 10^{-10}$
10-13. (a) $5,5 \cdot 10^{-6}$ M **(b)** $7,6 \cdot 10^{-6}$ M
(c) $2,8 \cdot 10^{-13}$ M **(d)** $1,5 \cdot 10^{-7}$ M
10-14. (a) (1) $1,4 \cdot 10^{-6}$ M (2) $1,0 \cdot 10^{-6}$ M
(b) (1) $2,1 \cdot 10^{-3}$ M (2) $1,3 \cdot 10^{-3}$ M
(c) (1) $2,9 \cdot 10^{-5}$ M (2) $1,0 \cdot 10^{-5}$ M
(d) (1) $1,4 \cdot 10^{-5}$ M (2) $2,0 \cdot 10^{-6}$ M
10-15. (a) (1) $2,2 \cdot 10^{-4}$ M (2) $1,8 \cdot 10^{-4}$ M
(b) (1) $1,7 \cdot 10^{-4}$ M (2) $1,2 \cdot 10^{-4}$ M
(c) (1) $3,3 \cdot 10^{-8}$ M (2) $6,6 \cdot 10^{-9}$ M
(d) (1) $1,3 \cdot 10^{-3}$ M (2) $7,8 \cdot 10^{-4}$ M
10-16. (a) –19% **(c)** –40% **(e)** –48%
10-17. (a) –45%

Chapitre 11

11-2. Dans une équation contenant des sommes et des différences, supposer qu'une concentration est nulle conduit à un résultat correct. Dans une équation de constante d'équilibre, multiplier ou diviser par zéro conduit à un résultat vide de sens.
11-4. L'équation du bilan des charges relie les concentrations des cations et des anions de sorte que le nombre de mol/L de charges positives = le nombre de mol/L de charges négatives. Pour un ion doublement chargé tel que Ba^{2+}, la concentration des charges vaut deux fois la concentration molaire. Pour Fe^{3+}, c'est trois fois la concentration molaire. Dans l'équation du bilan des charges, on multiplie donc toujours la concentration molaire de chaque espèce chargée par le nombre de charges qu'elle porte.
11-5. (a) $0,20 = [HF] + [F^-]$
(c) $0,10 = [H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}]$
(e) $0,0500 + 0,100 = [HClO_2] + [ClO_2^-]$
(g) $0,100 = [Na^+] = [OH^-] + 2[Zn(OH)_4^{2-}]$
(i) $[Pb^{2+}] = \frac{1}{2}([Cl^-] + [HCl])$
11-7. (a) $2,3 \cdot 10^{-4}$ M **(c)** $2,2 \cdot 10^{-4}$ M
11-8. (a) $1,9 \cdot 10^{-4}$ M **(c)** $3,1 \cdot 10^{-5}$ M
11-9. (a) $1,5 \cdot 10^{-4}$ M **(b)** $1,5 \cdot 10^{-7}$ M
11-11. (a) 4,7 M
11-12. $5,1 \cdot 10^{-4}$ M
11-14. (a) $Cu(OH)_2$ précipite en premier lieu
(b) $9,8 \cdot 10^{-10}$ M
(c) $9,6 \cdot 10^{-9}$ M
11-16. (a) $8,3 \cdot 10^{-11}$ M **(b)** $1,4 \cdot 10^{-11}$ M
(c) $1,3 \cdot 10^{4}$ **(d)** $1,3 \cdot 10^{4}$
11-18. 3,754 g
11-20. (a) 0,0101 M ; 49% **(b)** $7,14 \cdot 10^{-3}$ M ; 70%

Chapitre 12

12-1. (a) Un *précipité colloïdal* est constitué de particules solides dont les dimensions sont inférieures à 10^{-4} cm. Un *précipité cristallin* est constitué de particules solides de dimensions au moins égales à 10^{-4} cm. Les précipités cristallins sédimentent rapidement alors que les particules colloïdales restent en suspension à moins qu'on ne les fasse s'agglomérer.
(c) Au cours d'une *précipitation,* il se forme une phase solide qui se sépare d'une solution lorsque le produit de solubilité d'une espèce chimique est dépassé. Lors d'une *coprécipitation,* une espèce normalement soluble s'incorpore à un précipité durant sa formation.
(e) L'*occlusion* est un type de coprécipitation dans lequel un composé est piégé dans une cavité formée au cours de la croissance rapide de cristaux. La *formation de cristaux mixtes* est un autre type de coprécipitation dans lequel un ion contaminant remplace un ion du réseau cristallin.
12-2. (a) Le *mûrissement* (la maturation) est un processus au cours duquel un précipité est maintenu à chaud dans la solution où il a été formé (la *solution mère*). Le mûrissement permet d'améliorer la pureté et la filtrabilité du précipité.
(c) Lors d'une *reprécipitation,* on dissout le précipité solide filtré et on le reprécipite. Comme la concentration en impuretés de la nouvelle solution est moindre, le second précipité contient moins d'impuretés de coprécipitation.
(e) La *couche des contre-ions* est une couche de solution entourant une particule chargée et qui contient un excès d'ions de charge opposée suffisant pour compenser la charge superficielle de la particule.
(g) La *sursaturation* est un état instable dans lequel une solution contient une concentration en solution supérieure à celle d'une solution saturée. La sursaturation est réduite par la précipitation de l'excès de soluté.
12-3. Un *agent chélatant* est un composé organique qui contient au moins deux groupements donneurs d'électrons disposés de telle sorte que la complexation d'un cation par ces groupements entraîne la formation de cycles à cinq ou à six atomes.
12-5. (a) positive **(b)** l'adsorption d'ions Ag^+ **(c)** NO_3^-
12-7. Lors de la *peptisation*, un colloïde coagulé revient à son état de dispersion initial lorsqu'on diminue la concentration en électrolyte de la solution en contact avec le précipité. On évite la peptisation d'un colloïde coagulé en le lavant avec une solution d'électrolyte plutôt qu'avec de l'eau pure.
12-9. M étant la masse molaire,

(a) masse de SO_2 = masse de $BaSO_4 \times \frac{M_{SO_2}}{M_{BaSO_4}}$

(c) masse de In = masse de $In_2O_3 \times \frac{2M_{In}}{M_{In_2O_3}}$

(e) masse de CuO = masse de $Cu_2(SCN)_2 \times \frac{2M_{CuO}}{M_{Cu_2(SCN)_2}}$

(i) masse de $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ = masse de $B_2O_3 \times \frac{M_{Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O}}{2M_{B_2O_3}}$

12-10. 60,59%
12-12. 1,076 g
12-14. 0,178 g
12-18. 17,23%
12-20. 44,58%
12-22. 38,74%

12-24. 0,550 g
12-26. (a) 0,239 g **(b)** 0,494 g **(c)** 0,406 g
12-28. 4,72% Cl^- et 27,05% I^-
12-30. 0,764 g
12-32. (a) 0,369 g **(b)** 0,0149 g

Chapitre 13

13-1. (a) La *millimole* est la quantité d'une espèce élémentaire telle que atome, ion, molécule ou électron. Une millimole contient $6{,}02 \cdot 10^{20}$ particules.
(c) Le *rapport stœchiométrique* est le rapport entre les coefficients stœchiométriques de deux espèces dans une équation chimique équilibrée.
13-3. (a) Le *point d'équivalence* d'un titrage est le point où suffisamment de titrant a été ajouté pour que des quantités stœchiométriques d'analyte et de titrant soient en présence. Le *point de fin de titrage* est le point qui signale le point d'équivalence par un changement physique observable.
13-5. (a) $\frac{1\ \text{mol}\ H_2NNH_2}{2\ \text{mol}\ I_2}$ **(c)** $\frac{1\ \text{mol}\ Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O}{2\ \text{mol}\ H^+}$
13-7. (a) 0,233 **(b)** 11,34 **(c)** 0,820 **(d)** 11,00
13-9. (a) 1,51 g **(b)** 0,00302 g **(c)** 0,058 g **(d)** 0,0776 g
13-11. 3,03 M
13-13. (a) Dissoudre 23,70 g de $KMnO_4$ dans l'eau et l'amener à 1,00 L.
(b) Amener 139 mL de réactif concentré (9,00 M) à 2,50 L avec de l'eau.
(c) Dissoudre 2,78 g de MgI_2 dans l'eau et amener le volume total à 400 mL.
(d) Amener 57,5 mL de solution 0,218 M à 200 mL avec de l'eau.
(e) Amener 16,9 mL de réactif concentré à 1,50 L avec de l'eau.
(f) Dissoudre 42,4 mg de $K_4Fe(CN)_6$ dans l'eau et l'amener à 1,50 L.
13-15. 0,1281 M
13-17. 0,2790 M
13-19. 0,1146 M
13-21. 165,6 ppm
13-23. 7,317%
13-25. 0,6718 g
13-27. (a) 0,02966 M **(b)** 47,59%
13-29. (a) 0,01346 M **(b)** 0,01346 M
(c) $4{,}038 \cdot 10^{-2}$ M **(d)** 0,374%
(e) 1,0095 mmol **(f)** 526 ppm

Chapitre 14

14-1. À cause de la sensibilité limitée de l'œil, il faut un excès d'environ un facteur 10 d'une forme de l'indicateur par rapport à l'autre. Ceci correspond à un intervalle de pH de ±1 unité autour du pK_a de l'indicateur, soit en tout 2 unités de pH.
14-3. (a) Le pH initial de la solution de NH_3 est inférieur à celui de la solution contenant NaOH. À la première addition de titrant, le pH de la solution de NH_3 décroît d'abord rapidement pour ensuite tendre à se stabiliser vers la demi-équivalence. Par contre, l'addition d'acide à la solution de NaOH n'amène qu'une décroissance graduelle et quasi linéaire du pH jusqu'à l'approche du point d'équivalence. Le pH du point d'équivalence, qui vaut exactement 7 dans le cas de la solution de NaOH, est très inférieur à cette valeur pour la solution de NH_3.
(b) Au delà du point d'équivalence, le pH n'est déterminé que par l'excès de titrant, et les courbes sont identiques.
14-5. Température, force ionique, présence de solvants organiques et de particules colloïdales.
14-6. (a) NaOCl **(c)** méthylamine
14-7. (a) acide iodique **(c)** acide pyruvique
14-9. 3,19
14-11. (b) 13,26
14-12. (b) 11,26
14-13. 0,078
14-15. 7,04
14-17. (a) 2,13 **(b)** 1,74 **(c)** 9,22 **(d)** 9,08
14-19. (a) 1,30 **(b)** 1,37
14-21. (a) 4,26 **(b)** 4,76 **(c)** 5,76
14-23. (a) 11,12 **(b)** 10,62 **(c)** 9,53
14-25. (a) 12,04 **(b)** 11,48 **(c)** 9,97
14-27. (a) 1,98 **(b)** 2,48 **(c)** 3,56
14-29. (a) 2,44 **(b)** 8,32 **(c)** 12,52 **(d)** 3,90
14-31. (a) 9,02 **(b)** 9,12
14-33. (a) 8,77 **(b)** 12,20 **(c)** 10,11 **(d)** 5,66
14-34. (a) 0,000 **(c)** – 1,000 **(e)** – 0,500 **(g)** 0,000
14-35. (a) – 5,00 **(c)** – 0,097 **(e)** – 3,369 **(g)** – 0,017
14-37. (b) – 0,141
14-39. Le pourpre de crésol (zone de virage entre 7,6 et 9,2 cf tableau 14-1) devrait convenir.

14-41.

V_{NaOH}/mL	(a) pH	(c) pH
0,00	2,09	2,44
5,00	2,38	2,96
15,00	2,82	3,50
25,00	3,17	3,86
40,00	3,76	4,46
45,00	4,11	4,82
49,00	4,85	5,55
50,00	7,92	8,28
51,00	11,00	11,00
55,00	11,68	11,68
60,00	11,96	11,96

14-43.

V_{NaOH}/mL	(a) pH	(c) pH
0,00	2,51	4,26
5,00	2,62	6,57
15,00	2,84	7,15
25,00	3,09	7,52
40,00	3,60	8,12
45,00	3,94	8,48
49,00	4,66	9,21
50,00	7,28	10,11
51,00	10,00	11,00
55,00	10,68	11,68
60,00	10,96	11,96

14-44. (a) $\alpha_0 = 0{,}215$; $\alpha_1 = 0{,}785$
(c) $\alpha_0 = 0{,}769$; $\alpha_1 = 0{,}231$
(e) $\alpha_0 = 0{,}917$; $\alpha_1 = 0{,}083$
14-45. 0,105 M
14-47. Les valeurs manquantes sont en caractères gras.

Acide	c_T	pH	[HA]	$[A^-]$	α_0	α_1
lactique	0,120	**3,61**	**0,0768**	**0,0432**	0,640	**0,360**
butanoïque	**0,162**	5,00	0,644	**0,0979**	**0,397**	**0,604**
sulfamique	0,250	1,20	**0,095**	**0,155**	**0,380**	**0,620**

Chapitre 15

15-1. NaHA n'est pas seulement un donneur de proton, c'est aussi la base conjuguée de l'acide H_2A. Pour calculer le pH d'une solution de ce type, il faut tenir compte à la fois de l'équilibre acide et de l'équilibre basique.

15-4. HPO_4^{2-} est un acide tellement faible ($K_{a3} = 4{,}5 \cdot 10^{-13}$) que la variation de pH aux environs du troisième point d'équivalence est trop faible pour être observable.

15-5. **(a)** neutre **(c)** neutre **(e)** basique **(g)** acide

15-6. Le vert de bromocrésol devrait convenir.

15-8. On peut doser le H_3PO_4 en prenant le vert de bromocrésol comme indicateur. Un titrage avec la phénolphtaléine donne le nombre de millimoles de NaH_2PO_4 plus le nombre de millimoles de H_3PO_4. On obtient la quantité de NaH_2PO_4 à partir de la différence entre les deux titrages.

15-9. **(a)** pourpre de crésol **(c)** pourpre de crésol
(e) vert de bromocrésol **(g)** phénolphtaléine

15-10. **(a)** 1,86 **(c)** 1,64 **(e)** 4,21

15-11. **(a)** 4,71 **(c)** 4,28 **(e)** 9,80

15-12. **(a)** 12,32 **(c)** 9,70 **(e)** 12,58

15-14. **(a)** 2,42 **(b)** 7,51 **(c)** 9,43
(d) 3,66 **(e)** 3,66

15-16. **(a)** 1,89 **(b)** 1,54 **(c)** 12,58 **(d)** 12,00

15-18. **(a)** $[H_2S]/[HS^-] = 0{,}010$
(b) $[BH^+]/[B] = 8{,}5$
(c) $[H_2AsO_4^-]/[HAsO_4^{2-}] = 9{,}1 \cdot 10^{-3}$
(d) $[HCO_3^-]/[CO_3^{2-}] = 21$

15-20. 49,0 g

15-22. **(a)** 5,47 **(b)** 2,92

15-24. Mélangez 366 ml H_3PO_4 avec 634 ml NaOH.

15-28. Le volume du premier point de fin de titrage devrait être plus petit que la moitié du volume total du second point de fin de titrage parce que, entre le premier et deuxième, on titre les deux analytes, alors qu'avant le premier, on ne titre que H_3PO_4.

15-32. **(a)** $$\frac{[H_3AsO_4][HAsO_4^{2-}]}{[H_2AsO_4^-]^2} = 1{,}9 \cdot 10^{-5}$$

(b) $$\frac{[AsO_4^{3-}][H_2AsO_4^-]}{[HAsO_4^{2-}]^2} = 2{,}9 \cdot 10^{-5}$$

15-34.

	pH	D	α_0	α_1	α_2	α_3
(a)	2,00	$1{,}112 \cdot 10^{-4}$	0,899	0,101	$3{,}94 \cdot 10^{-5}$	
	6,00	$5{,}500 \cdot 10^{-9}$	$1{,}82 \cdot 10^{-4}$	0,204	0,796	
	10,00	$4{,}379 \cdot 10^{-9}$	$2{,}28 \cdot 10^{-12}$	$2{,}56 \cdot 10^{-5}$	1,000	
(c)	2,00	$1{,}075 \cdot 10^{-6}$	0,931	$6{,}93 \cdot 10^{-2}$	$1{,}20 \cdot 10^{-4}$	$4{,}82 \cdot 10^{-9}$
	6,00	$1{,}882 \cdot 10^{-14}$	$5{,}31 \cdot 10^{-5}$	$3{,}96 \cdot 10^{-2}$	0,685	0,275
	10,00	$5{,}182 \cdot 10^{-15}$	$1{,}93 \cdot 10^{-16}$	$1{,}44 \cdot 10^{-9}$	$2{,}49 \cdot 10^{-4}$	1,000
(e)	2,00	$4{,}000 \cdot 10^{-4}$	0,250	0,750	$1{,}22 \cdot 10^{-5}$	
	6,00	$3{,}486 \cdot 10^{-9}$	$2{,}87 \cdot 10^{-5}$	0,861	0,139	
	10,00	$4{,}863 \cdot 10^{-9}$	$2{,}06 \cdot 10^{-12}$	$6{,}17 \cdot 10^{-4}$	0,999	

Chapitre 16

16-1. L'acide nitrique est oxydant et peut réagir avec des espèces réductrices au cours des titrages.

16-3. Le dioxyde de carbone n'est pas fortement lié aux molécules d'eau et se volatilise des solutions aqueuses par simple ébullition. Par contre, si l'on dissout les molécules gazeuses de HCl dans l'eau, elles se dissocient entièrement en H_3O^+ et Cl^- qui ne sont pas volatils.

16-5. D'abord, la masse molaire plus élevée de $KH(IO_3)_2$ implique que l'erreur relative de pesée est moindre que pour l'acide benzoïque. Ensuite, $KH(IO_3)_2$ est un acide fort, et l'acide benzoïque ne l'est pas.

16-7. Si on utilise la solution de NaOH pour des titrages avec un indicateur à zone de virage acide, CO_3^{2-} dans la solution basique consomme 2 ions H_3O^+, comme les 2 hydroxydes perdus pour former du Na_2CO_3.

16-9. **(a)** Dissolvez 11 g de KOH dans l'eau et amenez à 2,00 L.
(b) Dissolvez 6,3 g de $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ dans l'eau et amenez à 2,00 L.
(c) Diluez 90 mL de réactif jusqu'à 2,00 L.

16-11. **(a)** 0,1077 M **(b)** $s = 0{,}00061$ et CV = 0,57%
(c) Rejetez 1,0862 à 95% de niveau de confiance mais gardez-le à 99% de niveau de confiance.

16-13. Erreur = – 29%

16-15. **(a)** 0,01535 M **(b)** 0,04175 M **(c)** 0,03452 M

16-17.

V_{HCl}/mL	écart-type TRIS	écart-type Na_2CO_3	écart-type $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$
20,00	0,00004	0,00009	0,00003
30,00	0,00003	0,00006	0,00002
40,00	0,00002	0,00005	0,00001
50,00	0,00002	0,00004	0,00001

16-19. 0,1214 g/100 mL

16-21. **(a)** 46,55% **(b)** 88,23% **(c)** 32,21% **(d)** 10,00%

16-23. 23,7%

16-25. 7,216%

16-27. Avec une masse molaire de 84,31 g/mol, $MgCO_3$ est un candidat plausible.

16-29. $3{,}35 \cdot 10^3$ ppm

16-31. 6,333%

16-33. 22,08%

16-35. 3,93%

16-37. **(a)** 10,09% **(b)** 21,64% **(c)** 47,61% **(d)** 35,81%

16-39. 15,23% $(NH_4)_2SO_4$ et 24,39% NH_4NO_3

16-41. 28,56% $NaHCO_3$, 45,85% Na_2CO_3 et 25,59% H_2

16-43. **(a)** 12,93 mL **(b)** 16,17 mL **(c)** 24,86 mL **(d)** 22,64 mL

16-45. **(a)** 4,314 mg NaOH/mL
(b) 7,985 mg $NaHCO_3$/mL et 4,358 mg Na_2CO_3/mL
(c) 3,455 mg Na_2CO_3/mL et 4,396 mg NaOH/mL
(d) 8,215 mg Na_2CO_3/mL
(e) 13,46 mg $NaHCO_3$/mL

16-47. **(a)** 126,066 **(b)** 63,03

Chapitre 17

17-1. **(a)** Un *ligand* est une espèce qui possède au moins un groupement donneur de paires d'électrons susceptible de former des liaisons avec des ions métalliques.
(c) Un *agent chélatant tétradenté* contient quatre paires donneuses d'électrons localisées de telle sorte qu'elles peuvent toutes se lier à un ion métallique pour former deux cycles.
(e) Les *titrages argentimétriques* sont basés sur la formation de précipités avec des solutions étalons de nitrate d'argent.

(g) Dans un *titrage par déplacement utilisant l'EDTA*, un excès non mesuré d'un complexe de magnésium ou de zinc avec l'EDTA est ajouté à une solution de l'analyte pour former un complexe plus stable que celui du magnésium ou du zinc. Les ions magnésium ou zinc libérés sont ensuite titrés par une solution étalon d'EDTA.

17-3. Titrage direct (1), titrage en retour (2) et titrage par déplacement (3). La méthode (1) est simple, rapide, mais nécessite un réactif étalon. La méthode (2) est préférable pour les métaux qui réagissent très lentement avec l'EDTA ou avec des échantillons qui forment des précipités. La méthode (3) est particulièrement utile lorsqu'il n'y a pas d'indicateur satisfaisant pour le titrage direct.

17-4. (a) $Ag^+ + S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons Ag(S_2O_3)^-$ $\qquad K_1 = \dfrac{[Ag(S_2O_3)^-]}{[Ag^+][S_2O_3^{2-}]}$

$$Ag(S_2O_3)^- + S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons Ag(S_2O_3)_2^{3-}$$

$$K_2 = \frac{[Ag(S_2O_3)_2^{3-}]}{[Ag(S_2O_3)^-][S_2O_3^{2-}]}$$

17-5. La constante de formation globale, β_n, est égale au produit des constantes successives.

17-7. La méthode de Fajans comprend un titrage direct alors qu'un titrage de Volhard nécessite deux solutions étalons et une étape de filtration.

17-9. Au début d'un titrage par précipitation, un des ions du réseau est en excès et sa charge détermine le signe de la charge des particules. Après le point d'équivalence, l'ion de charge opposée est en excès et détermine le signe de la charge.

17-11. (a) $\alpha_1 = \dfrac{K_a}{[H^+] + K_a}$

(b) $\alpha_2 = \dfrac{K_{a1}K_{a2}}{[H^+]^2 + K_{a1}[H^+] + K_{a1}K_{a2}}$

(c) $\alpha_3 = \dfrac{K_{a1}K_{a2}K_{a3}}{[H^+]^3 + K_{a1}[H^+]^2 + K_{a1}K_{a2}[H^+] + K_{a1}K_{a2}K_{a3}}$

17-13. $\beta_3' = (\alpha_2)^3 \beta_3 = \dfrac{[Fe(Ox)_3^{3-}]}{[Fe^{3+}](c_T)^3}$

17-15. $\beta_n = \dfrac{[ML_n]}{[M][L]^n}$

En prenant le logarithme des deux termes, on obtient $\beta_n = \log[ML_n] - \log[M] - n\log[L]$

En transformant le terme de droite en fonctions p, $\log \beta_n = pM + npL - pML_n$.

17-17. 0,00918 M

17-19. **(a)** 32,28 mL **(b)** 14,98 mL **(c)** 32,28 mL

17-20. **(a)** 34,84 mL **(c)** 45,99 mL **(e)** 32,34 mL

17-21. 3,244%

17-23. **(a)** 51,78 mL **(c)** 10,64 mL **(e)** 46,24 mL

17-25. **(a)** 44,70 mL **(c)** 14,87 mL

17-27. 1,216%

17-29. 184,0 ppm Fe^{3+} et 213,1 ppm Fe^{2+}

17-31. 55,16% Pb et 44,86% Cd

17-33. 83,75% ZnO et 0,230% Fe_2O_3

17-34. 31,48% NaBr et 48,57% $NaBrO_3$

17-36. 13,72% Cr ; 56,82% Ni et 27,44% Fe

17-38. **(a)** $4{,}7 \cdot 10^9$ **(b)** $1{,}1 \cdot 10^{12}$ **(c)** $7{,}5 \cdot 10^{13}$

17-42. **(a)** 570,5 ppm **(b)** 350,5 ppm **(c)** 185,3 ppm

Chapitre 18

18-1. **(a)** L'*oxydation* est le processus par lequel une espèce perd un ou plusieurs électrons.

(c) Une *jonction électrolytique* est un dispositif qui assure le contact électrique mais empêche le mélange de solutions différentes dans une cellule électrochimique.

(e) L'*équation de Nernst* relie le potentiel aux concentrations (plus exactement aux activités) des divers partenaires d'une réaction électrochimique.

18-2. **(a)** Le *potentiel d'électrode* (ou potentiel d'oxydoréduction) est la tension d'une cellule électrochimique dont l'électrode de référence est une électrode standard à hydrogène. Il se lit sur un voltmètre dont la borne négative est connectée à cette ESH.

(c) Le *potentiel standard d'électrode* d'une demi-réaction est la tension aux bornes d'une cellule comprenant l'électrode impliquée et une ESH, avec tous les partenaires réactionnels maintenus à une activité unitaire.

18-3. **(a)** L'*oxydation* est le processus par lequel une espèce perd des électrons ; un *oxydant* est un capteur d'électrons.

(c) La *cathode* est l'électrode où s'effectue une réduction. Selon une convention arbitraire, l'*électrode de droite* est la cathode d'une cellule électrochimique.

(e) Le *potentiel standard d'électrode* se rapporte à une situation où tous les partenaires réactionnels ont une *activité unitaire*. Dans le cas du *potentiel conditionnel,* on se réfère à un milieu dont la *composition détaillée* est rigoureusement spécifiée en termes de concentrations.

18-4. Le premier potentiel rédox standard correspond à une solution saturée en I_2, dont l'activité en $I_2(aq)$ est très inférieure à l'unité. Le second potentiel est celui d'une demi-cellule purement *hypothétique* dans laquelle l'activité de $I_2(aq)$ serait unitaire ; il se détermine par extrapolation et s'utilise pour calculer les potentiels d'électrode de solutions insaturées en I_2.

18-5. Pour maintenir la solution saturée en $H_2(g)$. C'est seulement ainsi que l'activité en hydrogène reste constante et que le potentiel de l'électrode demeure constant et reproductible.

18-7. **(a)** $2Fe^{3+} + Sn^{2+} \rightarrow 2Fe^{2+} + Sn^{4+}$

(c) $2NO_3^- + Cu(s) + 4H^+ \rightarrow 2NO_2(g) + 2H_2O + Cu^{2+}$

(e) $Ti^{3+} + Fe(CN)_6^{3-} + H_2O \rightarrow TiO^{2+} + Fe(CN)_6^{4-} + 2H^+$

(g) $2Ag(s) + 2I^- + Sn^{4+} \rightarrow 2AgI(s) + Sn^{2+}$

(i) $5HNO_2 + 2MnO_4^- + H^+ \rightarrow 5NO_3^- + 2Mn^{2+} + 3H_2O$

18-8. **(a)** Fe^{3+} oxydant : $Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$
Sn^{2+} réducteur : $Sn^{2+} \rightleftharpoons Sn^{4+} + 2e^-$

(c) NO_3^- oxydant : $NO_3^- + 2H^+ + e^- \rightleftharpoons NO_2(g) + H_2O$
$Cu(s)$ réducteur : $Cu(s) \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2e^-$

(e) $Fe(CN)_6^{3-}$ oxydant : $Fe(CN)_6^{3-} + e^- \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{4-}$
Ti^{3+} réducteur : $Ti^{3+} + H_2O \rightleftharpoons TiO^{2+} + 2H^+ + e^-$

(g) Sn^{4+} oxydant : $Sn^{4+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn^{2+}$
$Ag(s)$ réducteur : $Ag(s) + I^- \rightleftharpoons AgI(s) + e^-$

(i) MnO_4^- oxydant : $MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$
HNO_2 réducteur : $HNO_2 + H_2O \rightleftharpoons NO_3^- + 3H^+ + 2e^-$

18-9. **(a)** $MnO_4^- + 5VO^{2+} + 11H_2O \rightarrow Mn^{2+} + 5V(OH)_4^+ + 2H^+$

(c) $Cr_2O_7^{2-} + 3U^{4+} + 2H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 3UO_2^{2+} + H_2O$

(e) $IO_3^- + 5I^- + 6H^+ \rightarrow 3I_2 + 3H_2O$

(g) $HPO_3^{2-} + 2MnO_4^- + 3OH^- \rightarrow PO_4^{3-} + 2MnO_4^- + 2H_2O$

(i) $V^{2+} + 2V(OH)_4^+ + 2H^+ \rightarrow 3VO^{2+} + 5H_2O$

18-11. **(a)**
$AgBr(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + Br^-$ $\qquad V^{2+} \rightleftharpoons V^{3+} + e^-$
$Tl^{3+} + 2e^- \rightleftharpoons Tl^+$ $\qquad Fe(CN)_6^{4-} \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{3-} + e^-$
$V^{3+} + e^- \rightleftharpoons V^{2+}$ $\qquad Zn(s) \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2e^-$
$Fe(CN)_6^{3-} + e^- \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{4-}$ $\qquad Ag(s) + Br^- \rightleftharpoons AgBr(s) + e^-$
$S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 2SO_4^{2-}$ $\qquad Tl^+ \rightleftharpoons Tl^{3+} + 2e^-$

(b), (c)	E^0/V
$S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 2SO_4^{2-}$	2,01
$Tl^{3+} + 2e^- \rightleftharpoons Tl^+$	1,25
$Fe(CN)_6^{3-} + e^- \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{4-}$	0,36
$AgBr(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + Br^-$	0,073
$V^{3+} + e^- \rightleftharpoons V^{2+}$	– 0,256
$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn(s)$	– 0,763

18-13. **(a)** 0,295 V **(b)** 0,193 V **(c)** – 0,149 V **(d)** 0,061 V **(e)** 0,002 V
18-16. **(a)** 0,75 V **(b)** 0,192 V **(c)** – 0,385 V **(d)** 0,278 V **(e)** 0,177 V **(f)** 0,86 V
18-18. **(a)** – 0,281 V anode **(b)** – 0,089 V anode **(c)** 1,016 V cathode **(d)** 0,165 V cathode **(e)** 0,012 V anode
18-20. 0,390 V
18-22. – 0,96 V
18-24. – 1,25 V
18-25. 0,13 V

Chapitre 19

19-1. Le potentiel d'électrode d'un système est celui que prennent toutes les demi-réactions à l'équilibre dans la solution.
19-2. **(a)** L'*équilibre* est l'état stable qu'un système atteint après chaque addition de réactif. L'*équivalence* se rapporte à l'état d'équilibre particulier atteint lorsqu'on a ajouté exactement la quantité stœchiométrique de réactif.
19-4. Les points avant le point d'équivalence se calculent à partir du potentiel standard de l'analyte, compte tenu des concentrations respectives du réactif et de son produit. Après le point d'équivalence, on utilise le potentiel standard de l'agent titrant, en se basant sur sa concentration d'excès et celle de son produit. Le potentiel du point d'équivalence s'établit à partir des deux potentiels standard et du rapport stœchiométrique entre analyte et titrant.
19-6. Une courbe de titrage asymétrique se rencontre chaque fois que le rapport stœchiométrique entre analyte et titrant diffère de l'unité.
19-8. **(a)** 0,420 V **(b)** 0,019 V **(c)** 0,416 V **(d)** – 0,393 V **(e)** – 0,204 V **(f)** 0,726 V
19-9. **(a)** 0,615 V **(c)** – 0,333 V
19-11. **(a)** $2{,}2 \cdot 10^{17}$ **(c)** $3 \cdot 10^{22}$ **(e)** $9 \cdot 10^{37}$ **(g)** $2{,}4 \cdot 10^{10}$
19-14. **(a)** Phénosafranine **(c)** Tétrasulfonate d'indigo ou bleu de méthylène **(e)** Érioglaucine A **(g)** Aucun

Chapitre 20

20-1. **(a)** $2Mn^{2+} + 5S_2O_8^{2-} + 8H_2O \rightarrow 2MnO_4^- + 10SO_4^{2-} + 16H^+$
(c) $U^{4+} + H_2O_2 \rightarrow UO_2^{2+} + 2H^+$
(e) $5H_2O_2 + 2MnO_4^- + 6H^+ \rightarrow 5O_2 + 2Mn^{2+} + 8H_2O$
20-2. C'est seulement en présence d'ions Cl^- que Ag est un réducteur assez bon pour être utilisé dans les préréductions.
20-4. Les solutions étalons de réducteurs sont sensibles à l'oxydation par l'oxygène de l'air.
20-6. Les solutions de permanganate fraîchement préparées sont inévitablement contaminées par de petites quantités de dioxyde de manganèse solide, ce qui catalyse la décomposition ultérieure de l'ion permanganate.
20-8. Les solutions de $K_2Cr_2O_7$ s'utilisent énormément pour le titrage en retour du Fe^{2+} lorsque ce dernier est employé comme réducteur étalon pour le dosage d'agents oxydants.
20-10. Lorsqu'on ajoute un volume connu d'une solution étalon de KIO_3 dans une solution acide contenant un excès d'ion iodure, il se forme une quantité connue d'iode suite à la réaction

$$IO_3^- + 5I^- + 6H^+ \rightarrow 3I_2 + 3H_2O$$

20-12. En présence de concentrations élevées en iode, l'amidon se décompose pour former des produits qui ne se comportent pas de manière satisfaisante comme indicateurs. On empêche cette réaction en retardant l'addition d'amidon jusqu'à ce que la concentration en iode soit très faible.
20-13. **(a)** 0,1238 M **(c)** 0,02475 M **(e)** 0,03094 M
20-14. Dissoudre 8,350 g de $KBrO_3$ dans l'eau et porter au trait à 1,000 L.
20-16. 0,1147 M
20-18. 81,71%
20-20. 0,0266 M
20-22. 1,199%
20-24. 2,056%
20-26. 11,2 ppm
20-28. 0,0426 mg/mL d'échantillon

Chapitre 21

21-1. **(a)** Une *électrode indicatrice* répond aux variations d'activité d'un analyte électroactif.
(c) Une *électrode de première espèce* est une électrode métallique qui répond à l'activité en solution du cation qui lui est apparenté.
21-2. **(a)** Un *potentiel de jonction liquide* est le potentiel qui apparaît à la frontière entre deux solutions de compositions différentes en électrolyte.
(c) Le *potentiel d'asymétrie* est un potentiel qui se développe à travers une membrane sensible aux ions lorsque les concentrations des ions sont identiques de part et d'autre de la membrane. Ce potentiel résulte des différences entre les deux surfaces de la membrane.
21-3. **(a)** Un titrage est généralement plus exact qu'une mesure de potentiel d'électrode. Dès lors, si l'on a besoin d'une exactitude au ‰, il est préférable de faire un titrage.
(b) Les potentiels d'électrode sont liés à l'activité de l'analyte. Donc, si l'activité est la grandeur recherchée, faites une mesure de potentiel.
21-5. Le potentiel qui se développe au travers d'une membrane de verre résulte des différences de position des équilibres de dissociation au niveau de chacune de ses deux surfaces. Ces équilibres sont décrits par

$$\underset{\text{membrane}}{H^+\,Ve^-} \rightleftharpoons \underset{\text{solution}}{H^+} + \underset{\text{membrane}}{Ve^-}$$

La surface exposée à la solution qui a l'activité en H^+ la plus élevée est plus positive que l'autre. La différence de potentiel que l'on mesure peut être utilisée à des fins analytiques si le pH de la solution d'un côté de la membrane est maintenu constant.
21-7. Les incertitudes comprennent (1) l'erreur acide dans les solutions très acides, (2) l'erreur alcaline dans les solutions très basiques, (3) l'erreur résultant de la différence de force ionique entre la solution étalon et la solution inconnue, (4) les incertitudes sur le pH des solutions tampons étalons, (5) la non reproductibilité des potentiels de jonction des solutions à faible force ionique et (6) la déshydratation de la surface de la membrane.
21-9. L'*erreur alcaline* apparaît lorsqu'une électrode de verre est plongée dans des solutions dont le pH excède de 10 à 12 selon le type de verre utilisé. En présence d'ions alcalins, la surface du verre répond à la fois aux ions H^+ et aux ions alcalins, et on lit des valeurs de pH trop basses.

21-11. (b) Le *potentiel de membrane* d'une électrode à membrane apparaît lorsque la membrane sépare deux solutions qui ont des concentrations différentes d'un cation ou d'un anion pour lequel la membrane est sélective.

(d) La membrane utilisée pour doser F^- est constituée de LaF_3 cristallin qui, immergé dans une solution aqueuse, se dissocie selon l'équation

$$LaF_3(s) \rightleftharpoons La^{3+} + 3F^-$$

Un potentiel de membrane se développe de part et d'autre de cette membrane lorsqu'elle sépare deux solutions de concentrations différentes en F^-.

21-12. La mesure potentiométrique directe du pH permet d'évaluer l'activité des ions H^+ présents dans une solution de l'échantillon (liée à la seule fraction ionisée de l'acide), alors que le titrage potentiométrique donne des informations sur la quantité totale d'ions H^+, qu'ils soient sous forme dissociée ou non.

21-15. (a) 0,354 V

(b) ECS || IO_3^- (x M), $AgIO_3$(saturé) | Ag

(c) $(E_{cellule} - 0{,}110)/0{,}0592$

(d) 3,31

21-17. (a) ECS || I^- (x M), AgI (saturé) | Ag

(c) ECS || PO_4^{3-} (x M), Ag_3PO_4 (saturé) | Ag

21-19. (a) 3,36

(c) 2,43

21-20. 6,32

21-21. (a) 12,47 ; $3{,}42 \cdot 10^{-13}$ M

(b) 5,47 ; $3{,}41 \cdot 10^{-6}$ M

(c) pour (a) pH de 12,43 à 12,50 ; a_{H^+} de 3,17 à $3{,}70 \cdot 10^{-13}$ M
pour (b) pH de 5,43 à 5,50 ; a_{H^+} de 3,16 à $3{,}69 \cdot 10^{-6}$ M

21-22. 173,7 g/mol

21-26. $3{,}5 \cdot 10^{-4}$ M

Chapitre 22

22-1. (a) La *polarisation de concentration* apparaît lorsque le courant qui traverse la cellule électrochimique est limité par la vitesse à laquelle les réactifs s'approchent (ou s'éloignent) de l'électrode. La *polarisation cinétique* survient lorsque le courant est limité par la vitesse à laquelle les électrons sont transférés de l'électrode aux réactifs en solution. Dans les deux cas, le courant cesse d'être une fonction linéaire de la tension de la cellule d'électrolyse.

(c) La *diffusion* est le déplacement d'une espèce sous l'influence d'un gradient de concentration. La *migration* est le mouvement des ions sous l'action d'un champ électrique.

(e) Le *circuit d'électrolyse* comporte une électrode de travail et une électrode auxiliaire. Le *circuit de contrôle* modifie constamment la tension appliquée à la cellule, de manière à ce que le potentiel de l'électrode de travail par rapport à l'électrode de référence se maintienne constamment à la valeur préfixée.

22-2. (a) La *chute ohmique* ou le *potentiel ohmique* d'une cellule est le produit du courant i en ampères (A) par la résistance R en ohms (Ω) de la cellule.

(c) Dans une *électrolyse à potentiel contrôlé* ou *électrolyse potentiostatique*, la tension de la cellule est continuellement ajustée de manière à maintenir constante la différence de potentiel entre l'électrode de travail et une électrode de référence.

(e) Le *rendement du courant* mesure le rapport entre le nombre de faradays dépensés et le nombre de moles de réactif transformées par réduction (ou oxydation) à l'électrode de travail.

22-3. La *diffusion* résulte des différences de concentration entre la surface de l'électrode et le cœur de la solution. La *migration* résulte de l'effet du champ électrique créé par le passage de courant en solution. La *convection* est liée au mouvement de la solution par agitation, vibration ou différence de température.

22-5. La température, l'agitation, les concentrations des réactifs, la présence ou l'absence d'autres électrolytes, et l'aire de l'électrode.

22-7. La polarisation d'activation se rencontre souvent si le produit de la réaction est un gaz, particulièrement si l'électrode de travail est un métal mou tel que le mercure, le zinc ou le plomb. Ce type de polarisation est favorisé par les basses températures et les densités de courant élevées.

22-9. Les mesures potentiométriques se font à courant nul, et l'influence de la mesure sur la concentration en analyte est donc indétectable. À l'inverse, les méthodes électrogravimétriques et coulométriques sont basées sur l'existence d'une réaction électrochimique nette et d'un courant associé non nul. Lorsqu'un courant traverse la cellule électrochimique, il faut tenir compte de deux phénomènes supplémentaires, la polarisation et la chute ohmique. Enfin, dans les méthodes coulométriques et électrogravimétriques, la mesure finale est la masse de produit formé par électrolyse, tandis qu'en potentiométrie il s'agit du potentiel de cellule.

22-11. Les espèces produites à l'électrode auxiliaire constituent souvent des interférences qui peuvent réagir à l'électrode de travail ou avec le produit qui s'y forme.

22-13. (b) $5{,}5 \cdot 10^{16}$

22-14. (a) –0,732 V **(c)** –0,352 V

22-15. –0,788 V

22-17. (a) –0,673 V **(b)** –0,54 V **(c)** –1,71 V **(d)** –1,85 V

22-19. (a) $3{,}6 \cdot 10^{-6}$ M **(b)** –0,425V

(c) Si la cathode est maintenue entre –0,425 V et –0,438 V, une séparation quantitative est théoriquement possible.

22-21. (a) 0,231 V **(b)** $7{,}6 \cdot 10^{-21}$ M **(c)** –0,12 à –0,398 V

22-22. (a) 0,237 V **(c)** 0,0513 V **(e)** 0,118 V
(g) 0,264 V **(i)** 0,0789 V

22-23. (a) 16,0 min **(b)** 5,34 min

22-25. 132,0 g/éq

22-27. 173 ppm

22-29. 3,56%

22-34. 50,9 µg

22-35. $2{,}73 \cdot 10^{-4}$ g

Chapitre 23

23-1. (a) La *voltampérométrie* est une méthode analytique basée sur la mesure du courant qui traverse une petite électrode soumise à une variation de potentiel. L'*ampérométrie* est une variante où l'on mesure le courant à potentiel constant.

(c) Comme le montrent les figures 23-1b et c et 23-27, la *voltampérométrie impulsionnelle différentielle* et la *voltampérométrie à tension carrée* diffèrent par le type de programmation en potentiel imposé.

(e) En voltampérométrie, un *courant limite* est un courant indépendant du potentiel appliqué et limité par la vitesse d'apport du réactif à la surface de l'électrode par migration, convection et/ou diffusion. Un *courant de diffusion* est un courant limite où le transport d'analyte ne se fait que par diffusion.

(g) Le *potentiel de demi-vague* est lié au *potentiel standard d'électrode* dans le cas d'une réaction réversible :

$$E_{1/2} = E^0_{A/P} - \frac{0{,}0592}{n} \log \frac{D_A}{D_P}$$

où D_A et D_P sont les coefficients de diffusion de A et de P. Lorsque ces derniers sont approximativement égaux, le potentiel de demi-vague et le potentiel standard d'électrode sont pratiquement égaux.

23-3. On utilise une concentration élevée en électrolyte support dans la plupart des méthodes électroanalytiques pour minimiser la contribution de la migration à la polarisation de concentration. L'électrolyte support réduit aussi la résistance de cellule qui diminue la chute ohmique.

23-5. La plupart des processus rédox organiques consomment ou libèrent des ions H^+. En l'absence de tampon, le pH à la surface de l'électrode peut varier considérablement au cours de la réaction.

23-7. Le but de l'étape d'électrodéposition dans les analyses par redissolution est de préconcentrer l'analyte à la surface de l'électrode de travail et de le séparer de nombreuses espèces interférentes.

23-9. Si la réaction est réversible, en portant les potentiels appliqués en fonction de log $i/(i_l - i)$, on obtient une droite de pente $-0{,}0592/n$ d'où l'on tire aisément la valeur de n.

23-12. $1{,}7 \cdot 10^{-3}$ % de Cu^{2+} enlevé.

23-13. $1{,}77 \cdot 10^{-4}$ M

Chapitre 24

24-1. On voit la couleur jaune parce que la solution absorbe la couleur bleue dans la zone de longueurs d'onde comprise entre 435 et 480 nm et transmet la couleur complémentaire (jaune). On voit la couleur pourpre parce que la solution absorbe la couleur verte du rayonnement (de 500 à 560 nm) et transmet la couleur complémentaire (pourpre).

24-2. (a) L'absorbance A est le logarithme négatif de la transmittance T ($A = -\log T$).

24-3. L'impossibilité d'utiliser un rayonnement monochromatique, la présence de lumière parasite, les imprécisions expérimentales dans la mesure des faibles absorbances, les interactions moléculaires à haute absorbance, les réactions d'association et de dissociation dépendant de la concentration.

24-6. (a) $1{,}13 \cdot 10^{18}$ Hz **(c)** $4{,}32 \cdot 10^{14}$ Hz **(e)** $1{,}53 \cdot 10^{13}$ Hz

24-7. (a) 253,0 cm **(c)** 286 cm

24-9. $3{,}33 \cdot 10^{3}$ cm^{-1} à 667 cm^{-1} ; $1{,}00 \cdot 10^{14}$ Hz à $2{,}00 \cdot 10^{13}$ Hz

24-11. $\lambda = 1{,}36$ m ; $E = 1{,}46 \cdot 10^{-25}$ J

24-12. (a) 436 nm

24-13. (a) $cm^{-1}\ ppm^{-1}$ **(c)** $cm^{-1}\ \%^{-1}$

24-14. (a) 92,1% **(c)** 41,8% **(e)** 32,7%

24-15. (a) 0,565 **(c)** 0,514 **(e)** 1,032

24-18. (a) $T\% = 67{,}3$; $c = 4{,}07 \cdot 10^{-5}$ M ; $c = 8{,}13$ ppm ; $a = 0{,}0211\ cm^{-1}\ ppm^{-1}$

(c) $T\% = 30{,}2$; $c = 6{,}54 \cdot 10^{-5}$ M ; $c = 13{,}1$ ppm ; $a = 0{,}0397\ cm^{-1}\ ppm^{-1}$

(e) $A = 0{,}638$; $T\% = 23{,}0$; $c = 342$ ppm ; $a = 0{,}0187\ cm^{-1}\ ppm^{-1}$

(g) $T\% = 15{,}9$; $c = 1{,}68 \cdot 10^{-4}$ M ; $\varepsilon = 3{,}17 \cdot 10^{3}$ L mol^{-1} cm^{-1} ; $a = 0{,}0158\ cm^{-1}\ ppm^{-1}$

(i) $A = 1{,}28$; $c = 2{,}62 \cdot 10^{-5}$ M ; $b = 5{,}00$ cm ; $a = 0{,}0489\ cm^{-1}\ ppm^{-1}$

24-21. (a) 0,238 **(b)** 0,476 **(c)** 0,578 et 0,334 **(d)** 0,539

24-23. (a) 0,528 **(b)** 29,6% **(c)** $2{,}27 \cdot 10^{-5}$ M

24-25. $A' = 1{,}81$; % erreur = –13,6%

Chapitre 25

25-1. (a) Les *tubes photoélectriques* sont constitués d'une simple surface photoémettrice (cathode) et d'une anode dans une enceinte sous vide. Ils présentent un faible courant d'obscurité mais n'ont pas d'amplification propre. Les *photodiodes à semi-conducteur* sont des dispositifs à jonction *pn* qui répondent à la lumière incidente en formant des paires électron-trou. Ils sont plus sensibles que les tubes photoélectriques mais moins que les tubes photomultiplicateurs.

(c) Les *filtres* isolent une seule bande de longueurs d'onde et permettent une sélection à faible résolution qui convient pour les études quantitatives. Les *monochromateurs* ont une haute résolution pour les études qualitatives et quantitatives. Avec les monochromateurs, on peut faire varier la longueur d'onde de manière continue, ce qui est impossible avec les filtres.

25-3. Dans les analyses quantitatives, on peut utiliser des fentes relativement larges puisqu'on effectue généralement les mesures à la longueur d'onde maximale où la pente de la courbe $dA/d\lambda$ est relativement constante. Les analyses qualitatives requièrent des fentes étroites qui permettent de résoudre les structures fines du spectre.

25-5. L'iode prolonge la vie de la lampe et lui permet de fonctionner à une température plus élevée. L'iode se combine avec les atomes de tungstène gazeux sublimés du filament et cause la redéposition du métal, ce qui prolonge la vie de la lampe.

25-6. (a) Les *spectrophotomètres* ont des monochromateurs permettant de travailler à plusieurs longueurs d'onde et d'obtenir des spectres alors que les *photomètres* utilisent des filtres pour travailler à une longueur d'onde fixe. Les spectrophotomètres sont plus complexes et plus onéreux que les photomètres.

(c) Les *monochromateurs* comme les *polychromateurs* utilisent un réseau de diffraction pour disperser le spectre, mais un monochromateur ne contient qu'une fente de sortie et un détecteur alors qu'un polychromateur contient beaucoup de fentes de sortie et de détecteurs. On peut utiliser un monochromateur pour contrôler une longueur d'onde à la fois alors qu'un polychromateur peut contrôler simultanément plusieurs longueurs d'onde.

25-7. (a) 0,73 µm (730 nm) **(c)** 1,45 µm (1450 nm)

25-9. (a) 1010 nm à 2870 K et 967 nm à 3000 K

(b) 386 W/cm^2 à 2870 K et 461 W/cm^2 à 3000 K

25-11. Le 0% de transmittance se mesure quand aucune lumière n'atteint le détecteur et tient compte du courant d'obscurité. Le réglage de T à 100% se fait avec un blanc sur le trajet de la lumière et tient compte des pertes par absorption ou réflexion sur la cellule et les optiques.

25-13. Les avantages des spectromètres IR à transformée de Fourier sur les appareils dispersifs sont une augmentation de la vitesse et de la sensibilité, une plus grande puissance de collecte de la lumière, une amélioration de l'exactitude et de la précision des longueurs d'onde, une plus grande simplicité de la conception mécanique et l'élimination des problèmes de lumière diffuse et d'émission IR.

25-14. (a) $\%T = 23{,}84$ et $A = 0{,}623$ **(c)** $\%T = 5{,}7$

25-15. (b) $A = 0{,}509$ **(d)** 0,096

25-17. Un *détecteur de photons* produit un courant ou une tension résultant de l'émission d'électrons par une surface photosensible frappée par des photons. Un *détecteur de chaleur* est constitué d'une surface noircie qui absorbe le rayonnement infrarouge, ce qui entraîne une augmentation de sa température. Le transducteur thermique produit un signal électrique dont la grandeur est corrélée à la température et donc à l'intensité du rayonnement infrarouge.

25-19. Un *photomètre d'absorption* et un *photomètre de fluorescence* sont constitués des mêmes éléments. La différence essentielle est la position du détecteur. Dans un fluorimètre, le détecteur est perpendiculaire à la direction du faisceau émis par la source de sorte qu'on détecte l'émission au lieu de la transmission. De plus, on place souvent un filtre devant le détecteur pour enlever du faisceau d'excitation les rayonnements qui pourraient résulter de la diffusion ou de processus non fluorescents. Dans un photomètre à transmission, le détecteur est aligné avec la source et le filtre.

25-21. (a) Un *transducteur* transforme des grandeurs, telles que l'intensité lumineuse, le pH, la masse et la température, en des signaux électriques que l'on peut ensuite amplifier, manipuler et finalement transformer en des nombres proportionnels à la grandeur initiale.

(c) Un semi-conducteur de type *n* contient des électrons non liés (par ex. produits par dopage du silicium par un élément du groupe V).

(e) Une *couche d'appauvrissement* se forme lorsqu'on applique une polarisation inverse à un dispositif à jonction *pn. Les* porteurs de charge majoritaire sont attirés loin de la jonction, créant ainsi une couche d'appauvrissement non conductrice.

Chapitre 26

26-1. (a) Les *spectrophotomètres* utilisent un réseau ou un prisme pour isoler d'étroites bandes de rayonnement, alors que les *photomètres* emploient des filtres. Les spectrophotomètres sont plus polyvalents et peuvent fournir des spectres complets. Les avantages des photomètres sont la simplicité, la robustesse, une plus grande transmission de la lumière et un prix peu élevé.
(c) Les *spectrophotomètres à barrette de diodes* détectent simultanément le domaine spectral entier et peuvent fournir un spectre en moins d'une seconde alors que les *spectrophotomètres conventionnels* nécessitent plusieurs minutes pour balayer le spectre.

26-3. Concentration en électrolyte, pH, température, nature du solvant et substances interférentes.

26-5. $1{,}1 \cdot 10^{-5}\ \text{M} \le c \le 9{,}7 \cdot 10^{-5}\ \text{M}$

26-7. $1{,}2 \cdot 10^{-4}\ \text{M} \le c \le 2{,}4 \cdot 10^{-3}\ \text{M}$

26-9. (a) $T = 0{,}245$; $A = 0{,}611$ **(c)** $T = 0{,}060$

26-10. (b) $A = 0{,}503$ **(d)** $T = 0{,}099$

26-13. L'absorbance doit décroître de manière quasi linéaire avec le volume titrant jusqu'au point de fin de titrage. Après le point de fin de titrage, l'absorbance devient indépendante du volume titrant.

26-16. 0,200 ppm Fe

26-18. 132 ppm Co et 248 ppm Ni

26-20. (a) $A = 0{,}492$ **(c)** $A = 0{,}190$

26-21. (a) $A = 0{,}301$ **(b)** $A = 0{,}413$ **(c)** 0,491

26-22. Pour la solution A, pH = 5,60. Pour la solution C, pH = 4,80

26-25.

	c_P/M	c_Q/M
(a)	$2{,}08 \cdot 10^{-4}$	$4{,}90 \cdot 10^{-5}$
(c)	$8{,}36 \cdot 10^{-5}$	$6{,}10 \cdot 10^{-5}$
(e)	$2{,}11 \cdot 10^{-4}$	$9{,}64 \cdot 10^{-5}$

26-26. (b) $A = 0{,}03939 c_{Fe} - 0{,}001008$
(c) $s_m = 1{,}1 \cdot 10^{-4}$; $s_b = 2{,}7 \cdot 10^{-3}$

26-28. (a) complexe 1:1 **(b)** $1{,}4 \cdot 10^4\ \text{L cm}^{-1}\text{mol}^{-1}$

26-30. (a) complexe 1:1
(b) $\varepsilon = 1400 \pm 200\ \text{L cm}^{-1}\text{mol}^{-1}$
(c) $K_f = 3{,}78 \cdot 10^5$

26-33. (1) 740 cm^{-1} élongation C–Cl ; (2) 1270 cm^{-1} vibration CH_2 ; (3) 2900 cm^{-1} élongation C–H aliphatique.

Chapitre 27

27-1. (a) La *fluorescence* est un processus de photoluminescence dans lequel des atomes ou des molécules sont excités par absorption de rayonnement électromagnétique et reviennent ensuite à l'état fondamental en libérant leur excès d'énergie sous forme de photons.
(c) La *conversion interne* est la relaxation non rayonnante d'une molécule entre le niveau vibrationnel inférieur d'un état électronique excité et le niveau vibrationnel supérieur d'un état électronique inférieur.
(e) Le *déplacement de Stokes* est la différence entre la longueur d'onde du rayonnement utilisé pour exciter la fluorescence et la longueur d'onde du rayonnement émis.
(g) Un *effet de filtre interne* résulte de l'absorption excessive du faisceau incident (absorption primaire) ou de l'absorption du rayonnement émis (absorption secondaire).

27-3. (a) La fluorescéine, car ses groupements de pontage —O— lui confèrent une plus grande rigidité structurelle.

27-5. Les composés organiques contenant des cycles aromatiques sont souvent fluorescents. Les molécules rigides ou les systèmes polycycliques ont généralement de grands rendements quantiques de fluorescence, contrairement aux molécules flexibles.

27-7. Un fluorimètre à filtre est généralement constitué d'une source lumineuse, un filtre pour sélectionner la longueur d'onde d'excitation, un conteneur d'échantillon, un filtre d'émission et un dispositif transducteur/mesure. Un spectrofluorimètre a deux monochromateurs qui sélectionnent les longueurs d'onde.

27-9. Les fluorimètres sont plus sensibles parce que les filtres permettent à plus de rayonnement d'excitation d'atteindre l'échantillon et à plus de rayonnement émis d'atteindre le transducteur. De plus, les fluorimètres sont nettement moins onéreux et plus robustes que les spectrofluorimètres, ce qui les rend particulièrement bien adaptés pour les dosages de routine et les applications d'analyse isolées.

27-10. (b) $I_{rel} = 22{,}3\ c_{NaDH} + 0{,}0004$
(d) 0,510 µM NADH
(e) 0,016

27-12. 533 mg quinine

Chapitre 28

28-1. En *spectroscopie d'émission atomique,* la source rayonnante est l'échantillon lui-même. L'énergie requise pour exciter les atomes d'analyte est fournie par un plasma, une flamme, un four, ou un arc ou une étincelle électrique. Le signal est la mesure de l'intensité de la source à une longueur d'onde appropriée. En *spectroscopie d'absorption atomique,* la source de rayonnement est usuellement une source de raies, comme une lampe à cathode creuse, et le signal est l'absorbance que l'on calcule à partir des énergies incidente et émergeante du faisceau qui traverse l'échantillon atomisé dans la source. En *spectroscopie de fluorescence atomique,* on utilise une source rayonnante externe et on mesure la fluorescence généralement à angle droit du faisceau de la source. Le signal est la mesure de l'intensité de fluorescence émise.

28-2. (a) L'*atomisation* est un processus dans lequel un échantillon, usuellement en solution, est volatilisé et décomposé pour former une vapeur atomique.
(c) L'*élargissement par effet Doppler* est une augmentation de la largeur des raies atomiques qui résulte du fait que les atomes qui se meuvent vers le détecteur émettent ou absorbent à des longueurs d'onde légèrement plus courtes que celles provenant d'atomes qui se déplacent perpendiculairement à l'axe optique du détecteur. L'effet s'inverse pour les atomes qui s'éloignent du détecteur.
(e) Un *plasma* est un gaz conducteur qui contient une quantité considérable d'ions et/ou d'électrons.
(g) Une *lampe à cathode creuse* consiste en une anode filiforme en tungstène et une cathode cylindrique scellées dans un tube en verre qui contient de l'argon à une pression de 1 à 5 torr. La cathode est constituée de ou sert de support à l'élément dont on souhaite l'émission.
(i) Une *interférence additive*, appelée aussi interférence de blanc, produit un effet indépendant de la concentration de l'analyte. Elle pourrait être éliminée avec une solution de blanc parfait.
(k) Une *interférence chimique* se produit lorsqu'une espèce interagit avec l'analyte de manière à modifier les caractéristiques d'absorption ou d'émission spectrales de l'analyte.
(m) Un *agent protecteur* réduit les interférences en formant avec l'analyte un complexe stable, mais volatil.

28-3. En spectroscopie d'émission atomique, le signal analytique est émis par un nombre relativement petit d'atomes ou d'ions *excités*, alors qu'en absorption atomique, le signal résulte de l'absorption par un nombre beaucoup plus grand d'espèces *non excitées*. Une petite variation des conditions de la flamme entraîne une variation spectaculaire du nombre d'*espèces excitées*, alors que la même variation a un effet beaucoup plus faible sur le nombre d'*espèces non excitées*.

28-5. La source de rayonnement est modulée pour envoyer un signal alternatif au détecteur. Le détecteur rejette le signal continu de la flamme et mesure le signal modulé de la source. De cette manière, l'émission de bruit de fond de la flamme est discriminée de l'émission atomique de l'analyte et ne peut causer d'interférence.

28-7. Dans une lampe à cathode creuse, la température et la pression sont beaucoup plus faibles que dans une flamme ordinaire. Par

conséquent, l'effet Doppler et l'élargissement collisionnel sont beaucoup moindres et il en résulte des raies plus étroites.

28-9. Les températures sont élevées, les temps de résidence de l'échantillon sont longs, et les atomes et les ions se forment dans un environnement chimique quasi inerte. La concentration en électrons élevée et relativement constante conduit à moins d'interférences d'ionisation.

28-11. La géométrie radiale offre une meilleure stabilité et une meilleure précision, alors que la géométrie axiale permet d'atteindre des limites de détection plus basses.

28-13. 0,504 ppm Pb

28-15. (b) $A_s = \dfrac{\varepsilon b V_x c_x}{V_t} + \dfrac{\varepsilon b V_s c_s}{V_t} = k c_x V_x + k c_s V_s$

(c) $m = kc_s$; $b = kc_x V_x$

(e) $m = 0{,}00881$; $b = 0{,}202$

(g) 28,0(±0,2) ppm Cu

Chapitre 29

29-1. (a) Le *dalton* est une unité de masse atomique unifiée égale à 1/12 de la masse d'un atome de carbone neutre $^{12}_{6}C$.

(c) La *masse nominale* est la masse atomique ou moléculaire exprimée sans unité.

(e) Dans un *analyseur à temps de vol*, des ions de quasi la même énergie cinétique traversent une région sans champ. Le temps requis pour qu'un ion atteigne le détecteur à l'extrémité de la région sans champ est inversement proportionnel à la masse de l'ion.

29-3. La torche ICP sert à la fois d'atomiseur et d'ioniseur.

29-5. Les interférences sont de deux types : spectroscopiques et de matrice. Dans une interférence spectroscopique, l'espèce ionique interférente a la même valeur m/z que l'analyte. Les effets de matrice se produisent pour des concentrations élevées où les espèces interférentes peuvent interagir chimiquement ou physiquement pour modifier le signal de l'analyte.

29-7. La résolution supérieure du spectromètre à double focalisation permet de mieux séparer les ions étudiés du bruit de fond qu'avec un spectromètre de masse quadripolaire à faible résolution. Le plus grand rapport signal/bruit de fond de l'appareil à double focalisation entraîne une diminution des limites de détection par rapport à l'appareil quadripolaire.

29-9. La haute énergie du faisceau d'électrons utilisé dans les sources d'ionisation à impact électronique (EI) est suffisante pour rompre certaines liaisons chimiques et produire des fragments ionisés.

29-11. L'ion choisi par le premier analyseur est appelé l'ion précurseur. Il subit ensuite une décomposition thermique, une réaction avec un gaz de collision ou une photodécomposition pour former des ions produits qui sont analysés par un second analyseur de masse.

Chapitre 30

30-1. (a) L'*ordre d'une réaction* est la somme des exposants des concentrations qui figurent dans la loi de vitesse de la réaction.

(c) Les *enzymes* sont des molécules organiques à masse molaire élevée qui catalysent des réactions importantes en biologie.

(e) La *constante de Michaelis* K_m est une pseudo-constante d'équilibre de la dissociation du complexe enzyme-substrat. Elle est définie par l'équation $K_m = (k_{-1} + k_2)/k_1$, où k_1 et k_{-1} sont les constantes de vitesse des réactions directe et inverse impliquées dans la formation du complexe enzyme-substrat. Le terme k_2 est la constante de vitesse de la décomposition du complexe en produits.

(g) Les *méthodes d'intégration* utilisent des formes intégrées des équations de vitesse pour calculer des concentrations à partir de données cinétiques.

30-3. Les avantages sont notamment : (1) les mesures sont effectuées relativement tôt au cours de la réaction avant que des réactions secondaires puissent se produire, (2) les mesures ne dépendent pas de la détermination de la concentration absolue mais des variations de concentration et (3) la sélectivité est souvent améliorée dans les méthodes de vitesse de réaction, particulièrement dans les méthodes enzymatiques. Les limitations comprennent (1) une sensibilité plus faible, (2) une plus grande dépendance des conditions expérimentales et (3) une moindre précision.

30-5. $t_{1/2} = \ln 2/k = 0{,}693/k$

30-6. (a) 2,01 s **(c)** $2{,}093 \cdot 10^3$ s **(e)** $1{,}2 \cdot 10^9$ s

30-7. (a) 28,3 s^{-1} **(c)** 0,288 s^{-1} **(e)** $1{,}07 \cdot 10^4$ s^{-1}

30-8. (a) 0,152 **(c)** 3,3 **(e)** 10

30-10. (a) 0,2% **(c)** 0,02% **(e)** 1,0%
(g) 0,05% **(i)** 6,7% **(k)** 0,64%

30-12. (a) Pour obtenir une courbe d'étalonnage linéaire, portez 1/vitesse en fonction de 1/[S] pour les [S] connues. Mesurez la vitesse pour [S] inconnu, calculez 1/vitesse, tirez $1/[S]_{inconnu}$ de la courbe de travail et calculez $[S]_{inconnu}$.

(b) L'ordonnée à l'origine de la courbe d'étalonnage vaut $1/v_{max}$ et la pente vaut K_m/v_{max}. Utilisez la pente et l'ordonnée à l'origine pour calculer K_m = pente/ordonnée et v_{max} = 1/ordonnée.

30-13. (5,5 ± 0,2) ppm

30-15. 0,045 M

30-17. (a) ≈ 2% d'avancement.

(b) un peu plus de 9% d'avancement.

Chapitre 31

31-1. Un *ion collecteur* est un ion ajouté à une solution pour former avec le réactif un précipité qui entraîne l'espèce minoritaire hors de la solution.

31-3. Le transport de matière et une redistribution spatiale des constituants.

31-5. (a) L'*élution* est l'entraînement d'un soluté le long d'une colonne chromatographique suite à l'injection continue d'une phase mobile appropriée.

(c) La *phase stationnaire* est une phase solide ou liquide qui est maintenue en place. La phase mobile passe sur ou à travers la phase stationnaire.

(e) Le *temps de rétention* d'un analyte est l'intervalle de temps entre son injection sur une colonne et son apparition sur le détecteur à l'autre extrémité de la colonne.

(g) Le *facteur de séparation* α d'une colonne par rapport à deux espèces est donné par l'équation $\alpha = K_B/K_A$, où K_B est le coefficient de distribution de l'espèce B qui est la plus retenue, et K_A, le coefficient de distribution de A, l'espèce la plus rapidement éluée.

31-7. Pour les phases stationnaires, de grands diamètres particulaires, de grands diamètres de colonnes, des températures élevées (important seulement en chromatographie en phase gazeuse). Pour les phases stationnaires liquides, des couches épaisses de liquide immobilisé et des vitesses d'écoulement très grandes ou très faibles.

31-9. Déterminer t_R le temps de rétention pour un soluté et W la largeur du pic de soluté à sa base. Calculer le nombre de plateaux théoriques N par $N = 16(t_R/W)^2$.

31-11. (a) $2{,}46 \cdot 10^{-2}$ M **(b)** $9{,}62 \cdot 10^{-3}$ M
(c) $3{,}35 \cdot 10^{-3}$ M **(d)** $1{,}23 \cdot 10^{-3}$ M

31-13. (a) 75 mL **(b)** 50 mL **(c)** 24 mL

31-15. (a) $K = 18{,}0$ **(b)** $K = 7{,}56$

31-16. (a) $K = 91{,}9$

31-17. (a) $K = 1{,}53$

(b) $[HA]_{aq} = 0{,}0147$ M ; $[A^-]_{aq} = 0{,}0378$ M

(c) $K_a = 9{,}7 \cdot 10^{-2}$

31-19. (a) 12,4 mmol cation/L

(b) 619 mg $CaCO_3$/L

31-21. 0,02056 M en HCl et 0,0424 M en $MgCl_2$.

31-23. 9,5 cm/s

31-25. **(a)** $k_A = 0{,}74$; $k_B = 3{,}3$; $k_C = 3{,}5$; $k_D = 6{,}0$
(b) $K_A = 6{,}2$; $K_B = 27$; $K_C = 30$; $K_D = 50$
31-30. **(a)** $N = 6400$ **(b)** $L = 94$ cm **(c)** $t_R = 26$ min
31-32. **(a)** $k_M = 2{,}55$; $k_N = 2{,}62$ **(b)** $\alpha = 1{,}03$
(c) $N = 9{,}03 \cdot 10^4$ **(d)** $L = 135$ cm **(e)** $(t_R)_N = 73$ min

Chapitre 32

32-1. En *chromatographie gaz-liquide*, la phase stationnaire est un liquide immobilisé à la surface d'un solide. La rétention des constituants d'un échantillon implique l'équilibre entre une phase gazeuse et une phase liquide. En *chromatographie gaz-solide*, la phase stationnaire est une surface solide qui retient les analytes par adsorption physique. Dans ce cas, la séparation implique des équilibres d'adsorption.

32-3. La chromatographie gaz-solide s'utilise surtout pour séparer des espèces gazeuses à faible masse moléculaire, comme le dioxyde de carbone, le monoxyde de carbone et les oxydes d'azote.

32-5. Un *chromatogramme* est un graphique de la réponse d'un détecteur en fonction du temps. La position du pic et le temps de rétention peuvent révéler l'identité du composé élué. L'aire du pic est proportionnelle à la concentration du composé.

32-7. Dans les *colonnes capillaires*, la phase stationnaire tapisse la surface intérieure d'un capillaire, alors que dans les *colonnes remplies*, la phase stationnaire est supportée par des particules contenues dans un tube en verre ou en métal. Les colonnes capillaires contiennent un très grand nombre de plateaux théoriques qui permettent de séparer rapidement des espèces très proches. Elles ne peuvent traiter que de petites quantités d'échantillon.

32-9. Le volume d'injection d'échantillon, la vitesse d'écoulement du gaz porteur et le conditionnement de la colonne sont parmi les paramètres qu'il faut contrôler pour obtenir la meilleure précision en GC quantitative. L'utilisation d'un étalon interne peut minimiser l'impact des variations de ces paramètres.

32-11. **(a)** Avantages de la conductivité thermique : domaine d'application très large, domaine étendu de réponse linéaire, simplicité, non destructive.
Limitations : faible sensibilité.
(b) Avantages de l'ionisation de flamme : sensibilité élevée, domaine étendu de réponse linéaire, bruit peu important, robustesse, facilité d'emploi, réponse quasi indépendante de la vitesse d'écoulement.
Limitations : destruction de l'échantillon.
(c) Avantages de la capture électronique : sensibilité élevée, sélectivité pour les composés halogénés et plusieurs autres, non destructive.
Limitations : faible domaine linéaire.
(d) Avantages du détecteur thermoïonique : sensibilité élevée pour les composés de N et de P, bon domaine linéaire.
Limitations : destruction de l'échantillon, pas applicable à beaucoup d'analytes.
(e) Avantages de la photoïonisation : polyvalence, non destruction de l'échantillon, domaine étendu de réponse linéaire.
Limitations : domaine d'application limité, onéreux.

32-13. Les colonnes capillaires mégabore sont des colonnes tubulaires ouvertes dont le diamètre interne (530 µm) est plus grand que celui des colonnes capillaires classiques (de 150 à 320 µm). Les colonnes mégabore peuvent admettre des tailles d'échantillon semblables à celles des colonnes remplies, mais avec des performances significativement meilleures.

32-15. Les phases stationnaires liquides sont généralement greffées et/ou réticulées de manière à assurer une stabilité thermique et une phase stationnaire plus permanente qui ne soit pas lessivée de la colonne. Le greffage consiste à attacher une couche monomoléculaire de phase stationnaire à la surface du remplissage par des liaisons chimiques. La réticulation implique le traitement de la phase stationnaire, alors qu'elle est dans la colonne, par un réactif chimique qui crée un réseau entre les molécules constituant la phase stationnaire.

32-17. Les colonnes en silice fondue ont une plus grande flexibilité et une meilleure résistance physique que les colonnes capillaires en verre et sont moins réactives vis-à-vis des analytes que celles en verre ou en métal

32-19. **(a)** L'élargissement des pics résulte des vitesses d'écoulement très élevées ou très faibles, des grosses particules constituant le remplissage, des couches épaisses de phase stationnaire, des basses températures et des faibles vitesses d'injection.
(b) On améliore la séparation des pics en maintenant des conditions telles que k soit compris entre 1 et 10, en utilisant de petites particules pour le remplissage, en limitant la quantité de phase stationnaire pour que la couche de phase stationnaire soit mince et en injectant rapidement l'échantillon.

32-21. A = 21,1%, B = 13,1%, C = 36,4%, D = 18,8% et E = 10,7%.

Chapitre 33

33-1. **(a)** Les substances qui sont thermiquement stables, mais quelque peu volatiles.
(c) Les substances ioniques.
(e) Les composés à masse molaire élevée qui sont solubles dans les solvants non polaires.
(g) Les composés chiraux (énantiomères).

33-2. **(a)** Dans une *élution isocratique*, la composition de l'éluant est maintenue constante pendant toute l'opération.
(c) Dans un *remplissage à phase normale*, la phase stationnaire est relativement polaire et la phase mobile est relativement non polaire.
(e) Dans un *remplissage à phase greffée*, la phase stationnaire liquide est fixée par des liaisons chimiques au support solide.
(g) En *chromatographie de paires d'ions*, on ajoute à la phase mobile un gros contre-ion organique comme réactif qui forme une paire d'ions. La séparation se produit soit par formation de paires d'ions neutres ou suite à des interactions électrostatiques entre les ions en solution et les charges sur la phase stationnaire résultant de l'adsorption du contre-ion organique.
(i) La *filtration de gel* est une chromatographie d'exclusion stérique dans laquelle le substrat est hydrophile et les éluants sont aqueux. Elle s'utilise pour séparer des composés polaires à masse molaire élevée.

33-3. **(a)** éther diéthylique, benzène, *n*-hexane

33-4. **(a)** acétate d'éthyle, diméthylamine, acide acétique

33-5. En *chromatographie d'adsorption*, les séparations sont basées sur des équilibres d'adsorption entre les constituants de l'échantillon à la surface d'un solide. En *chromatographie de partage*, les séparations sont basées sur des équilibres de distribution entre deux liquides non miscibles.

33-7. La *filtration de gel* est un type chromatographie d'exclusion stérique dans lequel le substrat est hydrophile et les éluants sont aqueux. Elle s'utilise pour séparer des composés polaires à masse molaire élevée. La *perméation de gel* est un type chromatographie d'exclusion stérique dans lequel le substrat est hydrophobe et les éluants sont non aqueux. Elle s'utilise pour séparer des composés non polaires à masse molaire élevée.

33-9. Dans une *élution isocratique*, la composition du solvant est maintenue constante au cours de l'élution. L'élution isocratique convient bien pour de nombreux types d'échantillons et est très simple à mettre en œuvre. Dans une *élution avec programmation de solvant* (ou *gradient d'élution*), on emploie deux (ou plusieurs) solvants, et la composition du solvant est modifiée de manière continue ou discontinue au cours de la séparation. Le gradient d'élution s'utilise de préférence pour des échantillons dans lesquels certains composés se séparent bien alors que d'autres ont des temps de rétention excessivement longs.

33-11. Dans la *chromatographie ionique avec suppresseur*, la colonne chromatographique est suivie d'une colonne qui sert à transformer

les ions utilisés pour l'élution en espèces moléculaires peu dissociées qui n'interfèrent pas dans la détection conductométrique des ions d'analyte. Dans la *chromatographie ionique à colonne unique*, on utilise des échangeurs à faible capacité ce qui permet d'opérer avec des solutions diluées d'éluant.

33-13. En comparant les tableaux 32-1 et 33-1, on constate que les détecteurs de CG qui conviennent pour la CLHP sont le spectromètre de masse, la FTIR et éventuellement la photoïonisation. Beaucoup de détecteurs de CG ne conviennent pas pour la CLHP parce qu'ils nécessitent que les composants d'analyte élués soient en phase gazeuse.

33-15. (a) Pour une séparation chromatographique à phase inversée d'un mélange de stéroïdes, la sélectivité, et donc la séparation, peuvent être influencées par des modifications des coefficients de distribution qui dépendent de la température.

(c) Pour une séparation chromatographique d'adsorption d'un mélange d'isomères proches, la sélectivité, et donc la séparation, peuvent être influencées par des modifications des coefficients de distribution qui dépendent de la température.

Chapitre 34

34-1. (a) Les composés non volatils ou thermiquement instables qui ne contiennent aucun groupement chromophore.

(c) Les anions et cations inorganiques, acides aminés, catécholamines, médicaments, vitamines, hydrates de carbone, peptides, protéines, acides nucléiques, nucléotides et polynucléotides.

(e) Les protéines, polymères synthétiques et particules colloïdales.

34-2. (a) Un *fluide supercritique* est une substance que l'on maintient au-dessus de sa température critique pour qu'elle ne puisse plus être condensée à l'état liquide, quelle que soit la pression.

(c) En *chromatographie bidimensionnelle sur couche mince,* on effectue le développement à l'aide de deux solvants qu'on applique successivement à angle droit l'un de l'autre.

(e) La *concentration micellaire critique* est la concentration au-dessus de laquelle des molécules de tensioactif commencent à former des agrégats sphériques de 40 à 100 ions.

34-3. Masse volumique, viscosité et vitesse de diffusion des solutés.

34-5. (a) Les appareils de chromatographie en fluide supercritique ont des dispositifs de contrôle et de mesure de la pression de la colonne.

(b) Les appareils de SFC doivent être capables de fonctionner à des pressions de phase mobile beaucoup plus élevées que celles qu'on rencontre habituellement en chromatographie gazeuse.

34-7. Leur capacité de dissoudre de grosses molécules non volatiles, comme de gros *n*-alcanes et des hydrocarbures aromatiques polycycliques.

34-9. (a) Une augmentation du débit a pour résultat une diminution du temps de rétention.

(b) Une augmentation de la pression se solde par une diminution du temps de rétention.

(c) Une augmentation de la pression conduit à une diminution de la masse volumique des fluides supercritiques et donc à une augmentation du temps de rétention.

34-11. Le *flux électro-osmotique* est la migration du solvant vers la cathode lors d'une séparation par électrophorèse. Cet écoulement est dû à la double couche électrique qui se développe à l'interface silice/solution. Aux pH supérieurs à 3, la paroi interne du capillaire en silice est chargée négativement, ce qui conduit à la formation de cations tampons dans la double couche électrique adjacente à la paroi. Les cations de cette double couche sont attirés vers la cathode, et puisqu'ils sont solvatés, ils entraînent le solvant avec eux.

34-13. Sous l'influence d'un champ électrique, les ions mobiles de la solution sont attirés ou repoussés par le potentiel négatif de l'une des électrodes. La vitesse du mouvement vers ou loin d'une électrode négative dépend de la charge nette sur l'analyte ainsi que de la taille et de la forme des molécules d'analyte. Ces propriétés varient d'une espèce à l'autre. Dès lors, la vitesse de migration des molécules varie sous l'influence du champ électrique, et le temps nécessaire à la traversée du capillaire varie, ce qui rend les séparations possibles.

34-15. 2,5 min

34-17. De plus grandes efficacités de colonne et la facilité avec laquelle on peut modifier la phase pseudo-stationnaire.

34-19. B^+ suivi par A^{2+} suivi par C^{3+}.

Index

Les pages en caractères gras se réfèrent à des instructions pratiques de manipulation, les pages suivies de t se rapportent à des tableaux de données, les pages suivies de fc concernent des exercices sur des feuilles de calcul. Les pages précédées de PC indiquent les planches en couleur et celles qui sont précédées de A renvoient aux appendices.

A

Ablation laser, 777
Abrasion mécanique, 971
Absolue, erreur, 85 (*voir aussi* Exactitude)
Absorbance, *A*, 12, 658-664, 662t
  additivité, 664
  courbe d'étalonnage, 172
  détecteur de, pour CLHP, 919t
  loi de Beer, 660
  mesure, 659-660, 684, 710, 753
  paramètres qui l'influencent, 729
Absorption, 283
Absorption atomique, 665, 773, 790, CP-18
  appareillage, 791-794
  atomiseurs, 781-784, 784-786
  de flamme, 795
  dosage du plomb, **1044**
  étalonnage, 795
  interférences, 799
  limites de détection, 796t
  sources, 791
Absorption de rayonnement électromagnétique, 658-674, **1038-1042** (*voir aussi* Spectroscopie d'absorption)
  infrarouge, 652t, 654t, 667, 746
  micro-ondes, 654t
  par des actinides, 724
  par des composés inorganiques, 724
  par des complexes de transfert de charge, 725
  par des composés organiques contenant des hétéroatomes, 724, 724t
  par des métaux transitoires, 725
  par la vapeur de mercure, 797, CP-18
  rayons γ, 654t
  rayons X, 654t
  ultraviolet lointain, 654t
  visible et ultraviolet, 652t, 654t, 668
Absorption moléculaire, 666, 722-754
  dans l'infrarouge, 746-754
  dans l'ultraviolet et le visible, 722-744
  de fluorescence, 764
    primaire, 764
    secondaire, 764
  pics, 723, 724, 753t
Accumulateur au plomb, 586
Acétal, formation, 530
Acétate de sodium, cristallisation, PC-5
Acétone,
  solvant en spectroscopie d'absorption, 726t
  spectre d'absorption, 724
Acétonitrile, solvant en chromatographie à phase inversée, 922, 923
Acétoxy-8-quinoléine, source d'hydroxy-8-quinoléine, 290t
Acétylacétone, agent chélatant, formation d'ions colorés, 414t
Acétylène, combustible en spectroscopie atomique, 780, 783, 783t
Acide
  capacité de neutraliser les acides, 381
  concept de Brönsted-Lowry, 198-202
  conjugué, 198
  constante de dissociation, K_a, 204t, 212, A-8
  dosage coulométrique, 603t
  dosage potentiométrique, 561, 569-573
  étalon, 382
  étalonnage, 382-384, **1004**
  faible, 198t, 201
    courbes de titrage, 332-337
    dosage, 342, 393, **1005**
  force, 201
  fort, 198t, 201
    courbes de titrage, 326-330
  masse équivalente, 393, A-19
  pluie, 227-231
  polyfonctionnel, 352
    calcul du pH, 352-360
    courbes de titrage, 360-369
    solutions tampons, 354
  préparation de solutions étalons, 382
  titrage (*voir* Titrages acido-basiques, Courbes de titrage)
  valeurs de α, 373-375
Acide acétique,
  densité, 74t
  dosage dans le vinaigre, **1005**
  glacial, comme solvant non aqueux, 201
  tampon pour séparer les cations, 849t
Acide aminé, 827
  comportement acido-basique, 200, 371-372
  détermination du pK par titrage, 339-341
  point isoélectrique, 372
  séparation, 948
Acide aminocarboxylique, titrage par, 414-437 (*voir aussi* EDTA)
Acide ascorbique, dosage
  coulométrique, 604t
  iodométrique, 526t
  par le bromate, **1027**
Acide aspartique, 341
Acide benzoïque, 66
  étalon primaire pour bases, 387
  fluorescence par, 764t
Acide borique,
  élimination par distillation, 977
  réaction avec l'ammoniac, **1009** (*voir aussi* Méthode de Kjeldahl)
Acide carbonique/dioxyde de carbone, 352
Acide carboxylique, (*voir aussi* Groupement carboxyle)
  dosage acido-basique, 393, **1005**
  dosage voltampérométrique, 643
  groupement sur les résines échangeuses de cations, 858
Acide chlorhydrique, 73
  agent solubilisant, 978
  azéotrope, 382, 978
  densité, 74t
  étalon acido-basique, 323, 382
  étalonnage par le carbonate de sodium, **1004**
  préparation de solution diluée, **1001**
Acide cyanhydrique,
  dosage dans l'acrylonitrile, 407
  senseur à gaz pour, 558
  tolérance et limite de détection par infrarouge 750, 754t
Acide diphénylamino-dicarboxylique-2,3', potentiel de virage, 503t
Acide diphénylamino-sulfonique, indicateur, 515t
  potentiel de virage, 503t
Acide éthylènediaminetétraacétique, 414 (*voir aussi* EDTA)
Acide fluorhydrique,
  agent solubilisant, 979 (*voir aussi* Fluorure d'hydrogène)
  densité, 74t
Acide formique, agent réducteur, 295t

Acide fumarique, 361
Acide gras,
  dosage argentimétrique, 408
  dosage coulométrique, 604t
Acide halogéné, élimination par distillation, 977
Acide maléique, 361, 373
Acide métastannique, 998
Acide nitreux, dosage manganimétrique, 521t
Acide nitrilotriacétique, 417
Acide nitrique,
  agent solubilisant, 849t, 978
  densité, 74t
  élimination par distillation, 977
Acide oxalique, 260 (*voir aussi* Oxalate)
  agent réducteur, 295t
  dosage coulométrique, 604t
  dosage manganimétrique, 521t
Acide perchlorique,
  agent solubilisant, 978
  densité, 74t
  étalon acido-basique, 323, 382
Acide phosphorique,
  densité, 74t
  dissociation, 352
Acide picrique, 598
  dosage coulométrique, 598
Acide sulfamique, dosage gravimétrique, 297t
Acide sulfinique, dosage gravimétrique, 297t
Acide sulfonique,
  dosage acido-basique, 393
  groupement sur les résines échangeuses de cations, 858
Acide sulfurique,
  agent solubilisant, 978 (*voir aussi* Méthode de Kjeldahl)
  densité, 74t
  dissociation, 368
  étalon acido-basique, 323, 382
  pour éliminer les constituants organiques, 18
  pour localiser des analytes en chromatographie sur couche mince, 941
  pluies acides, 227-231
Acide tartrique,
  complexant de l'antimoine, **1022**
  dosage dans le vin, **1005**
Acide trichloracétique, 70
  dosage coulométrique, 598
  source d'ions carbonate, 290t
Acide urique, 841, 842t
Acidification par le dioxyde de carbone, 385
Acidité,
  constante d', K_a, 204t, 212, A-8
  séparation basée sur le contrôle de l', 849, 849t
Acidité des lacs, 227-231
Acier,
  dosage gravimétrique du nickel dans, **999**
  dosage photométrique du manganèse dans, **1040**
Acrylonitrile, dosage du cyanure d'hydrogène dans, 407
Actinides, absorption de rayonnement, 724
Action de masse, effet, 203
Activateur d'enzyme, 826, 833, 843
Activité, *a*, 204, 235, 239, 540
  coefficient, γ, 235, 239-247, 242t
  effet sur
    les courbes de titrage potentiométrique, 565, 572
    les équilibres chimiques, 243-246
    les potentiels d'électrode, 461, 467, 479
    enzymatique, 827
    mesure par potentiométrie directe, 551
Activité optique, détecteur de, pour CLHP, 919t
Addition, propagation des erreurs (*voir* Somme)
Addition, réaction du brome sur les alcènes, 528, 604t, 630, **1034**
Additions connues (*voir* Méthode des additions connues)
Additions multiples (*voir* Méthode des additions multiples)
Adoucisseur d'eau, 860
Adsorption, 283
  d'eau sur les solides, 972-975
  de surface, 286
  ionique, 287
  primaire, couche, 284
Adsorption, indicateur d', 413 (*voir aussi* Méthode de Fajans)
Adsorption, isotherme d', 974
Aérosol, 776
Affichage, dispositifs utilisés en spectroscopie, 684, 708
  effet de la résolution, 736t
Aflatoxines, dosage, 169-170
Ag/AgCl, électrode de référence, 538t, 539
Agar-agar, 538
Agent chélatant, 295, 401, 728
Agent masquant, 182, 414, 434, **999**
Agent complexant, en émission atomique, 789
Agent protecteur, en émission atomique, 789
Agitation, effet sur
  la coagulation des colloïdes, 286
  le transport des espèces en solution, 585, 621
  les dépôts électrolytiques, 589
Agglomération des colloïdes, 285
Aire spécifique (*voir* Surface spécifique)
Alanine, 339, 827
Alcène, groupement fonctionnel,
  absorption infrarouge, 753t
  chromophore, 724t
  dosage voltampérométrique, 643
  réaction avec le brome, 528, 604t, 630, **1034**
Alcool, dosage photométrique, 728
Alcyne, groupement fonctionnel,
  absorption infrarouge, 753t
  chromophore, 724t
Aldéhydes,
  absorption infrarouge, 753t
  dosage, 297t (*voir aussi* Groupement carbonyle)
ALEA, 157fc
Aléatoire, erreur, 87, 93-119
Alimentation électrique (*voir* Source de courant)
Alliage, échantillonnage, 162
Alliage de Arndt, réducteur des nitrates et nitrites, 390
Alliage de Devarda, réducteur des nitrates et nitrites, 390
Alpha α (*voir* Valeurs de α)
Alumine
  substrat de filtration, 28, 29t
  support en CLHP, 918, 924
Aluminium, réducteur auxiliaire, 510
Aluminium(III), dosage fluorimétrique, 768t
American Chemical Society,
  source de données spectrales, 726
  recommandations de nomenclature pour la spectroscopie d'absorption, 662, 662t
Amberlite®, résines échangeuses d'ions, **1047**
Amiante, moyen de filtration, 29
Amide, groupement fonctionnel,
  absorption infrarouge, 753t
  chromophore, 724t
Amidon, 513
  décomposition par bactéries, 513
  décomposition par l'iode, 513
  indicateur spécifique pour l'iode, 505, 512, **1021**
Amidon-iode, indicateur d'oxydoréduction, 504
Amine, groupement fonctionnel,
  absorption infrarouge, 753t
  dosage acido-basique (*voir aussi* Méthode de Kjeldahl), 394
  dosage voltampérométrique, 643
  sur les résines échangeuses de cations, 858
Amine aromatique, dosage
  ampérométrique, 630
  par le brome, 526
Aminoacide (*voir* Acide aminé)
Ammoniac,
  agent complexant, 400, 401, 402, 427, 589
  densité, 74t
  distillation, 389, **1008**
  dosage coulométrique, 604t
  fluide supercritique, 936t
  senseur à gaz pour, 558
  tampon pour séparer les cations, 849t
Ammonium,
  dosage acido-basique, 390
  dosage gravimétrique, 296
  électrode à membrane de verre pour, 549
  électrode à membrane liquide pour, 552t
  élimination, 18
Ammonium, persulfate, oxydant auxiliaire, 511
Amortisseur de balance, 21
Ampère, André Marie, notice biographique, 579
Ampère, unité d'intensité électrique, 579
Ampèremètre, 448, 449
Ampérométrie, 610
Ampérostat, 599
Amphiprotique, solvant, 200
Amphotère, soluté, 200
  calcul du pH, 356-360
  courbes de titrage, 371
Amplificateur opérationnel, 562, 613, 708
Amplitude (étalement) des données, comme estimation de la précision, *w*, 95, 96fc, 109
Amplitude d'une onde, 651, 652
Ampoule, 27
β-amylose, 513 (*voir aussi* Amidon)
  structure hélicoïdale, 514
Analyse
  de la variance, ANOVA, 140-146
  de régression, 171-181
  des échantillons réels, 7, 155, 960-969
  dimensionnelle, 67, 311
  élémentaire,
    gravimétrique, 295t
    méthode à tube de combustion, 388, 982
    titrimétrique, 387, 390t
    volumétrique, 388 (*voir aussi* méthode de Kjeldahl)
  erreurs, 82-91
  indépendante,
    comme test d'une nouvelle méthode, 966
    pour la détection des erreurs systématiques, 91
  qualitative 2, 153

chromatographique, 902
spectrophotométrique, 725-727
voltampérométrique, 640, 642
quantitative 2, 153, 727
choix, 4, 962-967
étapes, 4-9
SAA, 795
spectrophotométrique, 727-739
Analyses dans un centre médical, 558
Analyseurs automatiques, 164-167
à flux segmenté, 165
en flux continu, FIA, 166, 744-746
Analyseurs de masse, 805-807, 805t
Analyte, 2
Angström, Å, 62, 652t
Anhydrone®, 25
Aniline,
dosage coulométrique, 604t
fluorescence par, 764t
Anions,
dosage voltampérométrique, 642
électrodes indicatrices pour, 553
titrage, 410
Anisole, fluorescence par, 764t
Anode, 447
d'une cellule électrochimique, 449, 452, 593, 595
ANOVA, 140-146
test à un facteur, 142-145
Anthracène, spectre de fluorescence, 762
Anthraquinone-9,10, 881
Anticorps, 272-276
Antigène, 170, 272-276
Antimoine(III), dosage
ampérométrique, 630
coulométrique, 604t
iodométrique, 526t, **1022**
par électrolyse potentiostatique, 594t
Antioxydants, 522
APDC, agent protecteur, en émission atomique, 789
Appareil à combustion de Schöniger, 983
Appareillage de fluorescence moléculaire, 765
Appareils dispersifs pour l'infrarouge, 713, 748
Appareils optiques, 683
Appauvrissement, couche d', dans une diode semi-conductrice polarisée, 705
Applications des titrages acido-basiques, 381-395
Approximation de l'état stationnaire, 829
Approximations
de calcul, dans les systèmes complexes, 255
successives, méthode, 217, 214t
APXS, 1
Arbre d'argent (dendrite), 445, PC-10
Arc électrique, source de rayonnement en spectroscopie d'émission, 774t
Archimède, poussée, 22, 43, 44t
Arête de couteau, balance, 21
Argent,
anode en titrage coulométrique, 602
électrode indicatrice pour les mesures potentiométriques, 541, 573, **1029**
réducteur auxiliaire dans une colonne de Walden, 511
Argent(I), 407 (*voir aussi* Nitrate d'argent, solution)
dosage
électrogravimétrique, 591t
manganimétrique, 521t
par électrolyse potentiostatique, 594t
potentiométrique, 570, **1029**
électrode à membrane de verre pour, 549
électrode à membrane cristalline pour, 554t
réactif de titrage coulométrique, 603t, 630
réduction par Cu^{2+}, PC-10
Argent(II), réactif de titrage coulométrique, 604t
Argentimétrie, 407-413, **1009**
Argon, gaz porteur en CGL, 888
Arndt, 390 (*voir* Alliage de)
Aromatique, groupement fonctionnel,
absorption infrarouge, 753t
chromophore, 724t
fluorescence par, 763, 764t
réaction de substitution avec le brome, 526
Arrêt de fléau, balance, 21
Arrêt de plateau, balance, 21
Arrhénius S., notice biographique, 200
Arrondi des valeurs numériques, 117, 175, 312
Arsenic, dosage, 10-13, 983
Arsenic(III), dosage
ampérométrique, 630
coulométrique, 604t
iodométrique, 526t
Arsenic(III), oxyde, étalon primaire, **1021**
Ascarite II, 297, **1002**
Ascension capillaire, 31
Aspiration, 779
Aspirine, 220
spectre d'absorption, 724
Asservi, système, 19
Association, effet sur les mesures d'absorbance, 669
Assurance qualité, 188-191
Atténuation de rayonnement électromagnétique, 658
Atomisation, 773, 780
méthodes, 774t
Atomiseur en spectroscopie atomique, 776
de flamme, 781-784
électrothermique, 774t, 784-786
Auto-absorption
dans les plasmas, 780
en spectroscopie d'émission atomique, 788
Autocatalyse, 519
Auto-désactivation, en fluorescence, (*voir* Absorption secondaire)
Autoéchantillonneur pour l'analyse chromatographique, 889
Autoinjecteur pour l'analyse chromatographique, 889
Auto-inversion en spectroscopie d'émission atomique, 788
Automatisation des méthodes spectrophotométriques, 744-746
Automatisation du traitement des échantillons, 164-167
Autoprotolyse des solvants amphiprotiques, 201
Auxiliaire, balance, 25
Auxiliaire, électrode, 580, 591, 596, 601, 612
Auxiliaires, réactifs rédox, 509-511
Avogadro, nombre, 62, 65, 78
Azéotrope, acide chlorhydrique, 382
Azo, groupement fonctionnel,
chromophore, 724t
dosage gravimétrique, 297t
dosage voltampérométrique, 643
perte de, au cours de la digestion de Kjeldahl, 389
Azote,
analyse élémentaire, 388, 390t, 982
dosage
dans les protéines, 388
par chimiluminescence, 388
par la méthode de Dumas, 388
par la méthode de Kjeldahl, 388, **1006**
gaz porteur en CGL, 888
Azoxy, groupement fonctionnel, perte de, au cours de la digestion de Kjeldahl, 389

B

Bactéricides, 513
Bactéries,
décomposition des solutions d'amidon, 513
décomposition des solutions de thiosulfate, 513
BAL, agent complexant, 435
Balance, 18-25
analytique, 18, **987**
règles d'utilisation, 22
à un seul plateau, 18, 21
à plateau supérieur, 25
à trois fléaux, 25
auxiliaire, 25
de laboratoire, 18, 25
détecteur de déflexion, 22
détecteur de zéro, 19
électronique, 19
microanalytique, 18
semi-microanalytique, 18
Balayage, en voltampérométrie, 611, 636
Bande chromatographique, 862 (*voir aussi* Pic chromatographique)
Bande passante d'un sélecteur de longueur d'onde, 691, 697
effet sur les spectres d'absorption, 672, 726
Bandes, spectre de, 668, 674, 677
Barbotage, 386, 626, 915
Barre de formule, 49, 50
Barrette de photodiodes, détecteur à, 704, 713
Base
action sur le verre, 386, **1003**
concept de Brönsted-Lowry, 198-202
conjuguée, 198
constante de dissociation, K_b, 204t, 212, 217, A-8
calculs de pH à partir de, 217 (*voir aussi* pH)
dosage coulométrique, 603t
étalon, 385-387
étalonnage, 387, **1004**
faible, 201
courbes de titrage, 337-339
force, 201
forte, 201
courbes de titrage, 330
masse équivalente, 393, A-19
polyfonctionnelle, 352
courbes de titrage, 369
préparation de solution étalons, 385
titrage (*voir* Titrages acido-basiques, Courbes de titrage)
Basicité, constante de, K_b, 204t, 212, A-8
Batterie au plomb, 586
β-carotène, spectre d'absorption, 724
Beer, loi de, 658-674 (*voir aussi* Loi de Beer)
Benzène, fluorescence par, 764t
Benzoate de sodium, bactéricide, 513
Benzoïne, réactif fluorimétrique, 766, 768t

Benzonitrile, fluorescence par, 764t
Bernoulli, effet, 779
Biacétyle, source de diméthylglyoxime, 290t
Biais,
dans l'estimation de l'écart-type, 103
dans les observations expérimentales, 87, 88, 90, 91, 132-133
Bibliographie, 964, A-1
Bidenté, ligand, 401
Bilan
de matière, 220, 250
des charges, 253, 328
Bioluminescence, 655, 770
Biphényle, 764,
séparation du pyrène par chromatographie, 939
Bismuth,
dosage par électrolyse potentiostatique, 594t
électrode indicatrice, 541
Bismuthate de sodium, oxydant auxiliaire, 511
Biuret, méthode, 388
Blanc, 179
en spectroscopie d'absorption, 13, 660, 674, 710
dans la détection des erreurs systématiques, 91
dans l'estimation des limites de détection, 187
Bleu de bromothymol, zone de virage, 326t, 330, 335, 336
Bleu de méthylène, potentiel de virage, 503t
Bleu de thymol, zone de virage, 326t
Bolomètre, 700t, 707
Bombe pour digestion sous haute pression, 980
Borate, fondant, 984
Borate de méthyle, volatilisation, 985
Borax, 383, 384
Bore, dosage, 983
Boucle d'échantillonnage pour CLHP, 916
Bremsstrahlung, 780
Bromate,
dosage par le thiosulfate, 514t
dosage par voltampérométrie, 642
réactif oxydant, 526
Bromate de potassium,
réactif ampérométrique, 630
étalon primaire, 514, 515t, 526, **1026-1028**
source de brome, 526, 630, **1027**
Brome,
agent solubilisant, 979
dosage élémentaire acido-basique, 390t
dosage par le thiosulfate, 514t
formation à partir de bromate de potassium, 526, 630, **1027**
potentiels standard d'oxydoréduction, 466
réactif ampérométrique, 630
réactif de titrage coulométrique, 604t, **1034**
réactif pour les composés organiques, 526, 630, **1034**
Bromobenzène, fluorescence par, 764t
Bromure, dosage
argentimétrique, 411
catalytique, 841t
complexométrique par Hg(II), 407t
coulométrique, 603t
électrogravimétrique, 591t
Bromure, électrode à membrane cristalline pour, 553, 554t
Bromure de potassium,
propriétés optiques, 685t
applications optiques, 749
Brönsted-Lowry, théorie acido-basique, 198-202, 443
Broyage des échantillons solides, 970
Bruit, en spectroscopie, 700, 735, 736t
Bruit de grenaille, effet sur la mesure de *T*, 736t, 738
Brûleur
à flux laminaire, pour spectroscopie atomique, 782
de laboratoire, 30
Bunsen, bec, 30, 657
Bunsen, monochromateur à prisme, 690
Burette, 35, 37, 37t, 40
étalonnage, 44
lecture, 39, **990, 991**
nettoyage, 40
utilisation, 40
n-butanal, spectre infrarouge,748
n-butane fluide supercritique, 936t

C

Cadmium,
électrode à membrane liquide pour, 552t
électrode indicatrice, 541
réducteur auxiliaire, 510
Cadmium,
dosage
électrogravimétique, 591t
fluorimétrique, 768t
par électrolyse potentiostatique, 594t
électrode à membrane cristalline pour, 553, 554t
Caféine, 951
dosage spectrophotométrique automatique
spectre d'absorption, 724
Cahier de laboratoire, règles d'utilisation, 45-46
Calcaire, 197
dosage de calcium dans, **1016**
et pluies acides, 229, 381
Calcination
des échantillons, 982
des précipités, 28-34, 290-291
Calcium,
dosage
complexométrique par l'EDTA, 423, 603t, **1013**, **1014**
coulométrique, 603t
manganimétrique, 521t, **1016**
par l'oxalate, **1016**
par spectroscopie d'émission de flamme, **1045**
électrode à membrane liquide pour, 549, 552t
mesure dans le sang, 559
Calcul
de la concentration, 12
de la composition centésimale, 71, 310-313
d'équilibre, 202-219 (*voir aussi* Activité *et les différents types d'équilibre*)
de systèmes complexes, 249-272
approximations, 255
du pH de solutions contenant
des acides ou des bases faibles, 213-219
des acides ou des bases forts, 207
des acides ou des bases polyfonctionnels, 352-354
des amphotères, 356-360
des couples acido-basiques conjugués, 219-232 (*voir aussi* Solutions tampons)
des mélanges d'acides ou de bases, 348-351, 354-356
électrochimiques, 460-462, 473-480 (*voir aussi* Équation de Nernst)
des constantes d'équilibre des réactions rédox, 482-488
des courbes de titrage rédox, 488-502
en analyse gravimétrique, 53fc, 57fc, 291-294
propagation des erreurs dans, 110-115, 110t, A-29
stœchiométriques, 75-78
volumétriques, 67-69, 306-314, A-19
Calmagite, 432
Calomel, électrode de référence, 537, 538t, 596, **1030, 1038**
Capacité, facteur de, en chromatographie, (*voir* Rétention)
Capillaire (*voir* Colonne capillaire)
Capture électronique, détecteur à, 892t, 894
Caractéristique d'un logarithme, 115, A-18
Carbonatation, erreur, 385, 602, **1001**
Carbonate,
dissociation, 352
dosage
acido-basique, 391, **1006**
potentiométrique, **1030**
formation homogène, 290t
Carbonate de calcium-chlorure d'ammonium, fondant basique, 985t
Carbonate de sodium,
étalon primaire pour acides, 382, 384, **1004**
fondant basique, 984, 985t
Carbonate/hydrogénocarbonate, dosage de mélanges, 391, **1030**
Carbonate/hydroxyde, dosage de mélanges, 391, **1030**
Carbone,
dosage élémentaire, 298, 390t, 982, 983
électrode de travail, 644
électrode indicatrice, 542, 615, 639
Carbonyle, groupement fonctionnel,
absorption infrarouge, 753t
chromophore, 724t
dosage
acido-basique, 395
gravimétrique, 297t
voltampérométrique, 643
interférence dans la méthode de Karl Fischer, 530
Carbonyle aromatique, groupement fonctionnel, dosage gravimétrique, 297t
Carboxyle, groupement fonctionnel, (*voir aussi* Acide carboxylique)
absorption infrarouge, 753t
chromophore, 724t
Carte de contrôle, 188
CAS REGISTRY, 964
Catalyse enzymatique, 826-833, 833fc
Catalyseur dans la méthode de Kjeldahl, 389
Catharomètre, 893
Cathode, 446
creuse, comme source de raies, 687, 791
de mercure, en électrogravimétrie, 592
d'une cellule électrochimique, 449
variation de potentiel au cours de l'électrolyse, 589
Cations,
électrodes à membrane de verre pour, 549
extraction sous forme de chélates, 855
séparation par échange d'ions, 857-861, **1046**
Cellosolve®, solvant en spectroscopie d'absorption, 726t

Cellule,
  active, dans une feuille de calcul, 49, 50
    formatage, 57
    utilisation de la poignée de remplissage, 58fc
  de balance, 20
  de feuille de calcul, 49
  de format, 51, 58
  de spectroscopie, 14, 659, 684, 708
    incertitude liée au positionnement, 736t, 738
    mal appariées, 673
    nettoyage et manipulation, **1039**
  électrochimique, 447-454
    à trois électrodes, 580, 591
    convention de signe, 454, 459, 464
    coulométrique, 596, 600
    courants dans, 448
    décharge, 455
    d'électrolyse, 449, 451
    effet de la force ionique sur la tension, 479t
    effets de la polarisation, 581-586
    électrogravimétrique, 589, 592
    galvanique, 449, 450
    gradient de concentration, 583
    irréversible, 451
    potentiel, 473, 480
  standard, 454
    potentiométrique, 536
    pour les mesures de pH, 542
    représentation schématique, 452
    réversible, 451
    sans jonction liquide, 446, 476, 579
    tension, $E_{cellule}$, 447, 473, 537
  mesure, 560
    voltaïque, 450
    voltampérométrique, 612-617, 626-633
  photoconductrice, 700t, 704
Cérium(III), dosage coulométrique, 604t
Cérium(IV),
  composés, 518t
  dosage coulométrique, 604t
  dosage par le fer(II), 512
  oxydant étalon, 515, 515t, 521t
  point de fin de titrage, 516
  réactif complexant, 728
  réactif de titrage coulométrique, 604t
  solution
    étalonnage, 519
    préparation, 518
    spectre, 727
    stabilité, 519
    titrages par, 515-523, 521t
Césium, électrode à membrane de verre pour, 549
Cétal, formation, 530
Cétones, dosage, 297t (*voir aussi* Groupement carbonyle)
CFS (*voir* Chromatographie en fluide supercritique)
CGL (*voir* Chromatographie gaz-liquide)
CGS (*voir* Chromatographie gaz-solide)
Chaîne alimentaire, concentration du mercure, 798
Chaîne électrochimique, 452
Chambre de mélange, 781
Charge électrique, Q, 594
Charge nulle, potentiel de, 635
Chauffage, 26, 30, 33
  effet sur la coagulation des colloïdes, 285
Chaulage, 232
Chaux sodée, **1002**
Chélate, 295, 401, 728
  extraction, 855
Chemical Abstracts, 964
Chemin optique, 662t
Chiffre de sécurité, 118
Chiffres significatifs, 115-119, 186-191
  titrages acido-basiques, 331
Chimie analytique
  opérations unitaires, 15-45
  références bibliographiques, A-1
  rôle, 2
Chimiluminescence, 655, 770
  dosage de l'azote par, 388
Chimiométrie, 181
Chiral, composé, 931
Chlorate, dosage
  indirect par fer(II)-dichromate, 524
  par le fer(II), 512
  par le thiosulfate, 514t
Chlore,
  dosage élémentaire acido-basique, 390t
  dosage par le thiosulfate, 514t
  réactif de titrage coulométrique, 604t
Chlorobenzène, fluorescence par, 764t
Chloroforme, bactéricide, 513
Chloroprène, tolérance et limite de détection par infrarouge, 754t
Chlorure,
  attaque du platine par, **1034**
  dosage
    argentimétrique, 408, **1010**
    catalytique, 841t
    complexométrique par Hg(II), 407t
    coulométrique, 603t
    gravimétrique, 47, 53fc, **996**
    potentiométrique, 570, **1029**
  électrode à membrane cristalline pour, 553, 554t
  électrode à membrane liquide pour, 552t
  élimination par évaporation, 18
  extraction par l'éther, 856
  oxydation par le permanganate, **1019**
  volatilisation, 977
Chlorure d'argent,
  photodécomposition, **997**, **1010**
  propriétés optiques, 685t
Chlorure de baryum dihydraté, équilibre de phases, 973
Chlorure de calcium anhydre, desséchant, 26
Chlorure de mercure(II), oxydation de l'étain(II), **1018**
Chlorure de sodium,
  applications optiques, 749
  propriétés optiques, 685t
Chlorure de vinyle,
  dosage, 750
  tolérance et limite de détection par infrarouge, 754t
Chlorure d'hydrogène, (*voir* Acide chlorhydrique)
Chromate, indicateur dans la méthode de Mohr, 413, **1010**
Chromatogramme, 863
  de masse, 895
  du courant ionique total, 895
  estimation de l'écart-type à l'aide de, 872
Chromatographie, 849t, 861-942
  capillaire électrocinétique micellaire, 950
  chirale, 912, 931
  d'adsorption ou liquide-solide (CLS), 862t, 912, 924
  d'affinité, 862t, 912, 931
  d'élution, 862, 915
    théorie, 865-868
  d'exclusion stérique ou liquide-gel (CLG), 862t, 912, 914t, 927
  de partage ou liquide-liquide (CLL), 862t, 912, 921
    à phase normale ou inversée, en CLHP, 914t, 922
    de paires d'ions, 914t, 922
  en fluide supercritique (CFS), 862t, 935-939
    comparaison avec d'autres méthodes sur colonne, 938
  en phase gazeuse (CG), 862t, 887-909
    appareillage, 888-897
    dosage de l'éthanol dans les boissons, **1048**
    gaz-liquide (CGL), 862t, 887-908
    gaz-phase greffée, 901, 900t
    gaz-solide (CGS), 862t, 909
    miniaturisée, 907
    multidimensionnelle, 908
    phase mobile, 888
    phase stationnaire, 899, 900t
    ultrarapide, 907
  en phase liquide (CPL), 862t
  liquide à haute performance (CLHP), 912-933
    appareillage, 913-921
    comparaison avec la CG, 932
  liquide-phase greffée (CLHP), 921
  par échange d'ions, 862t, 912, 914t, 925, **1046**
    à colonne unique, 927
    avec suppresseur, 925
    dosage du magnésium, **1047**
    séparation de cations, 857, **1046**
  planaire, 861, 940-942
  qualitative, 902
  quantitative, 905
  résolution de mélanges complexes, 816
  sur couche mince, 940
  sur papier, 942
  sur colonne, 861, 862t
    vitesse linéaire de progression, 866
Chromatographie liquide/spectrométrie de masse, 920
Chrome(III), réduction, 510t
  dosage dans l'eau, 517
Chrome(VI), réactif oxydant, 515t, 523 (*voir aussi* Dichromate de potassium)
  dosage
    coulométrique, 604t
    dans l'eau, 517
    par le fer(II), 512
Chromophores, 723, 724t, 728
Chronomètre, pour titrateur coulométrique, 600
Chute ohmique, 579-581, 589, 646
Cinétique, méthode d'analyse, 819-844
  des réactions catalysées, 826-833
  des réactions non catalysées, 843
  des vitesses initiales, 831, 832, 840
  différentielle, 835
  d'intégration, 837
    à temps fixe, 838
    d'ajustement de courbe, 839
    graphique, 837
Circuit d'électrolyse, 591
Circuit de contrôle, 591
Circuit ouvert, 448

Clark, senseur à oxygène, 559, 628
CLHP (*voir* Chromatographie liquide à haute performance)
Coagulation des colloïdes, 283-285
Cobalt,
  dosage catalytique, 841t
  dosage manganimétrique, 521t
Coefficient d'absorption, a, 660, 662t
  molaire, ε, 660, 662t
Coefficient d'activité, γ, 239-247, 242t
  moyen, $\gamma_{\pm}$, 242
Coefficient de détermination, R^2, 176
Coefficient de dilatation
  de liquides organiques, 35
  de solutions aqueuses, 34
  de verres, 34
Coefficient de diffusion,
  en chromatographie, D_M, D_S, 873t, 874
  en polarographie, D, 634, 638
  en voltampérométrie, D_A, 620, 623
Coefficient de distribution, en chromatographie, 865
Coefficient de partage, K_D, 204t, 853
Coefficient de sélectivité, $k_{H,B}$, électrode de verre, 548
Coefficient d'extinction, k, 662t
  molaire, ε, 662t
Coefficient de variation, CV, 85, 109
Coefficients de transfert de masse, en chromatographie linéaire, C_M, C_S, 874
Coin optique, 712
Collecteur d'éléments à l'état de traces, 851
Collimateur d'un monochromateur, 690
Colloïdes, 283-286
  coagulation, 283
    effet du chauffage, 285
  eau sorbée sur, 974
  peptisation, 285
  surface spécifique, 287
Colonne chromatographique, 861, 862t
  capillaire,
    pour CFS, 937
    pour CGL, 890, 897-901, 899t
  FSOT, 898, 899t
  mégabore, 898
  PLOT, 899t, 909
  SCOT, 898, 899t
  WCOT, 898, 899t
    pour CLHP, 917
    pour électrophorèse capillaire, 942
complexante, en CLHP, 917
de garde, en CLHP, 918
de neutralisation de l'éluant, en CLHP ionique, 925
de résines échangeuses d'ions, préparation, **1046**
efficacité, 868-877, 873t
optimisation, 880
précolonne, en CLHP, 917
remplie,
  effet de la granulométrie sur l'efficacité de la colonne, 873t, 912
  en chromatographie d'exclusion, 927
  pour CFS, 937
  pour CGL, 890, 898, 899t
  pour CLHP, 921
  pour électrochromatographie capillaire, 950
résolution, R_s, 864, 877-883
tubulaire ouverte (*voir* Colonne capillaire)
  vitesse linéaire de progression, 866
Colonne réductrice
  de Jones, 510
  de Walden, 510
Colorimètre, **993**
Combustible/comburant, mélanges pour spectroscopie atomique, 783t
Combustion d'échantillons organiques, 982-983
Comparaison multiple, 140
Comparaison nulle, 169
Comparateur, 169, 170
Complexant, en émission atomique, 789
Complexants inorganiques, 407t
Complexants organiques, 414t
Complexation, 400-437
  constantes d'équilibre, β_n, 204t, 205, 402, 418t, A-10
    calcul, 573
  détermination photométrique de la composition, 741-744
  effet sur
    la solubilité, 264
    les dépôts électrolytiques, 589
    les potentiels d'électrode, 465
  par transfert de charge, 725
  titrages, 406, **1012-1015**
    calcul des courbes, 422-430
    coulométriques, 603
    indicateurs, 430-432
    masses équivalentes, A-21
    réactifs, 407t, 414
Complexe drogue-antigène, 272
Complexe enzyme-substrat ES, 826
Complexe fer(II)-nitro-5-phénanthroline-1,10, potentiel de virage, 503t
Complexe fer(II)-phénanthroline-1,10,
  absorption de rayonnement par transfert de charge, 725, 726
  dosage photométrique du fer dans l'eau, **1039**, PC-15
  indicateur rédox, 504, 516
  potentiel de virage, 503t
Complexe fer(III)-thiocyanate, absorption de rayonnement, 726
Complexes des ions métalliques avec l'EDTA, 417
  constantes de formation, 418t
Complexométrie, 401, 406 (*voir aussi* Complexation, titrages)
Composés de coordination, 295
Composés inorganiques, dosage cinétique, 841, 841t
Composés organiques,
  absorption par UV/visible, 723
  décomposition, 18, 982
  dosage
    cinétique, 841, 842t
    coulométrique, 598
    fluorimétrique, 768, **1042**
    voltampérométrique, 643
  réaction avec le brome, 630, **1034**
Composition centésimale, calcul, 71, 291-294, 310-313
Comptage des photons, 703
Concentration, 67
  calcul, 67-73, 306-314
  critère dans le choix de la méthode d'analyse, 963
  effet sur
    la constante de distribution, 865
    la polarisation des cellules électrochimiques, 582
    la taille particulaire des précipités, 283
    le point de fin de titrage des titrages acido-basiques, 329, 335
    le potentiel d'électrode, 460 (*voir aussi* Équation de Nernst)
    les courbes de titrage, 335, 409, 501
  efficace, 239 (*voir aussi* Activité)
  en pourcentage, 70
  gradients, dans les cellules électrochimiques, 619
  massique, c_m, 315
  micellaire critique (CMC), 950
  molaire, c, (*voir* Molarité)
  profils en électrolyse, 619-623
  relation avec
    l'absorbance, 660 (*voir aussi* Loi de Beer)
    la tension de cellule en potentiométrie directe, 565
    le courant limite de diffusion en polarographie, 634
    l'intensité de fluorescence, 764
  substitution aux activités (*voir aussi* Activité)
    dans les calculs d'équilibre, 243
    en électrochimie, 467
  unités, 67-73
Conduction électrique
  dans les cellules électrochimiques, 453, 559
  dans les membranes de verre, 544
Conductivité électrique, détecteur à, pour CLHP, 919t
Conductivité électrolytique (Hall), détecteur à, pour CGL, 892t, 896
Conductivité thermique, détecteur à, pour CGL, 892t, 893
Cône intérieur/extérieur d'une flamme, 782-783
Confiance,
  degré de, DC, 124
  intervalle de, IC, 124-128
  limites de, 124
Conjugaison, effet sur les spectres d'absorption, 723
Constante d'association, en dosage immunologique, 275
Consignes de sécurité au laboratoire, 46-47
Constante de Michaelis, K_m, 830, 830t, 833fc
Constante de Planck, h, 653
Constante de vitesse, k, 821
  unités, 821
Constante d'équilibre, K, 202-219
  conditionnelle, 405
    calcul, 423, 429
  d'acidité, K_a, 204t, 212, A-8
    calcul, 572, 574
  de basicité, K_b, 204t, 212
  de complexation, 204t, 205, 402, 418t, A-10
    calcul, 573
  de dissociation, 204t, 212
    calcul du pH à partir de, 213
    détermination par pH-métrie, 571
  de distribution, K_D, 204t, 853, 859, 865
  de formation, β_n, 204t, 205
    conditionnelle, EDTA, 419
    globale, 205, 402
    successive, 205, 402
  des réactions rédox, 445
    calcul, 482

détermination par voie potentiométrique, 573
expression générale à partir des potentiels standard, 487
effet de la force ionique sur, 235-247
effet sur les courbes de titrage, 335, 410, 501
en termes de concentration, K', 239, 244
évaluation à partir de mesures
de pH, 334, 572
de potentiels d'électrode, 573
spectrophotométriques, 741
thermodynamique, 204, 236
Constituant, type de, 154
Contamination d'échantillons, 165, 179, 190, 286, 971, 977, 984, **1025**
Contre-électrode (*voir* Électrode auxiliaire)
Contre-ions, couche des, 284
incorporation des indicateurs d'adsorption, 413 (*voir aussi* Méthode de Fajans)
Contrôle de qualité,
avec rétroaction, 9
carte de, 188
dans un échantillon statistique, 98
limites de, 188
par les systèmes d'émission ICP, 787, 790
Convection, 167, 585, 619
Convention de signe en électrochimie, 454
ancienne, 464
de Stockholm, 460
en potentiométrie directe, 563
pour les courants voltampérométriques, 617
Conversion interne, en fluorescence moléculaire, 678, 761
Convertisseur courant-tension, 614, 708
Coordinat, 400
Coordination, nombre de, 401
Coprécipitation, 286-289
effet sur les courbes de titrage potentiométriques, **1029**
Corps noir, rayonnement, 677
Correction de volume,
méthode des additions connues, 186
titrages photométriques, 739
Couche
d'adsorption primaire, 284
des contre-ions, 284
Couche d'appauvrissement dans une diode semi-conductrice polarisée, 705
Couche de diffusion de Nernst, 583, 621
Couleurs, 665
Coulomb, C, 594
Coulomètre, 597
Coulométrie, 578, 594-605, 630, 645
à intensité constante, 595, 599-605
potentiostatique ou à potentiel contrôlé, 595, 596-598
appareillage, 596
cellules, 596
Coulométriques, titrages, 302, 595, 599-605, **1034**
Coupe à cœur, en chromatographie gazeuse multidimensionnelle, 908
Couples acide-base conjugués, 198-202
calculs de pH, 219 (*voir aussi* Solutions tampons)
constantes de dissociation, 204t, 212, A-8
forces, 212
Couples rédox, 445, 458
Courant, 579
alternatif (ac), 580
continu (dc), 580, 596
dans les cellules électrochimiques, 448-454, 579-586
de charge ou capacitif, 635
d'obscurité, 700
source d'incertitude dans les mesures de T, 736t
faradique, 635, 640
limite, i_l, 584, 617
polarographique, 634
voltampérométrique, 617
mesure, 597, 602, 613, 708
non faradique, 635, 640
nul, 448
photoélectrique, dans les détecteurs de rayonnement électromagnétique, 702, 708
polarographique, 633
de diffusion, i_d, 634
résiduel, 633
provenant des détecteurs à ionisation de flamme, 892
relations courant-tension
dans les cellules électrochimiques, 579-586
en polarographie, 634
en voltampérométrie, 623-625
rendement en coulométrie, 596
variation au cours du temps
à l'électrode de mercure à gouttes tombantes, 634, **1038**
dans les cellules électrochimiques, 589, 597
voltampérométrique, 617, 623
réactions irréversibles, 624
réactions réversibles, 624
Courbe de Gauss, 95, 97, 99, 101 (*voir aussi* Distribution gaussienne)
Courbe dose-réponse en immunologie, 275
Courbe normale d'erreur, 95, 97, 99, 101
Courbe d'étalonnage, 13
en absorption atomique, 787, 795, 811, **1044**
en émission atomique, **1045**
en polarographie, **1037**
en potentiométrie directe, 566, **1030**
en spectroscopie d'absorption, 729, **994**, **1040** (*voir aussi* Loi de Beer)
établissement par la méthode des moindres carrés, 172
Courbe de titrage, 315-318
acido-basique, 322-345
acides faibles, 332-337
acides forts, 326-330
acides polyfonctionnels, 360-369
amphotères, 371-372
bases faibles, 337-339
bases polyfonctionnelles, 369
mélanges d'acides, 348-351, 354-356
systèmes complexes, 348-377
ampérométrique, 630
argentimétrique, 409
à segments linéaires, 316
complexométrique, 422-430
de mélanges d'acides, 348
de mélanges d'anions, 410
dérivée première, 571
dérivée seconde, 571
effet de la concentration, 329, 335, 409, 501
effet de la constante d'équilibre, 335, 410, 501
par l'EDTA, 422-430
par précipitation, 408
photométrique, 739
potentiométrique, 569
rédox, 488-502, 573
sigmoïdale, 316
Couteau, de balance, 21
Couvercle Tuttle, **1020**
Crépitation, 975
Creusets, 28
de Gooch, 29, 29t, **1003, 1015**
filtrant, 24, 28, 29t, 34, **997**
lavage inverse, 30
préparation, 30
Cristallisation, PC-5
Cristaux mixtes, coprécipitation par formation de, 286, 288
Croissance particulaire, 282
Cryptand, 401
Cuivre,
catalyseur dans la méthode de Kjeldahl, 389
dosage
catalytique, 841t
dans le laiton, **1026**, **1032**, **1036**
électrogravimétrique, 594t, **1032**
polarographique, **1036**
électrode indicatrice, 541
étalon primaire pour le thiosulfate, 514, **1024**
réducteur auxiliaire, 510
Cuivre(I),
dans les complexes à transfert de charge, 725
réactif de titrage coulométrique, 604t
Cuivre(II),
dosage
complexométrique par le cyanure, 407t
coulométrique, 603t
électrogravimétrique, 591t
par le thiosulfate, 514t, **1024**
électrode à membrane cristalline pour, 553, 554t
réduction, 510t
Cupferron, réactif ampérométrique, 630
Cuve, en spectroscopie (*voir* Cellule)
Cyanure,
agent complexant, 589
dosage catalytique, 841t
électrode à membrane cristalline pour, 554t
titrant complexométrique, 407t
Cyanure d'hydrogène, (*voir* Acide cyanhydrique)
Cyclohexane, solvant en spectroscopie d'absorption, 726t
Cyclohexène, dosage coulométrique, **1034**
Cystéine, 827
Cytochrome c, 482
spectre, 726
Czerney-Turner, monochromateur, 690

D

Dalton (Da), 65, 803
Daniell, pile de, 451, PC-11
Débitmètre à bulle de savon, 889
Debye, Peter, 241
Debye-Hückel, équation, 241, 467, 481, 565, 851
Décantation, 30
Décarbonatation, 386, **1002**
Décharge luminescente, 786
Décharge induite par laser, 786
Décimètre cube, 34
Décomposition bactérienne,
des solutions d'amidon, 513
des solutions de thiosulfate, 513

Décomposition d'échantillon
  incomplète, 88, **1018**
  par acide, 977-979
  par combustion, 982-983
  par fondant, 984-985
  par micro-ondes, 979-982
Décomposition photochimique, (*voir* Photodécomposition)
Définition opérationnelle du pH, 568
Degré de confiance, DC, 124
Degré français, 436
Degrés de liberté, nombre de, *N*, 103, 104
Déhydrite®, 25
Démasquant, agent, 435
Demi-cellule électrochimique, 536
Demi-réaction électrochimique, 443, 444, 457, 459t
Demi-vie, $t_{1/2}$, 823
Dendrite (arbre d'argent), 445, PC-10
Densité, *d*, 22, 43, 44t, 73, 74t
Densité de courant, 585
  influence sur les caractéristiques des dépôts électrolytiques, 589
Densité optique, *D*, 662t
Déplacement de Stokes, 679, 762
Dépolarisant, 589
Dépôts électrolytiques, 589, 591t, **1032**
Désactivation
  d'une réaction, 835
  en fluorescence moléculaire, 678, 761, 766
Déshydratation des électrodes de verre, 545
Désintégration radioactive, 821
Desséchant, 26
Dessiccateur, 26
Détecteur
  à barrette de diodes, 705, 919
  à capture électronique, 892t, 894
  à conductivité thermique, pour CGL, 892t, 893
  à conductivité électrolytique (Hall), pour CGL, 892t, 896
  à ionisation de flamme,
    pour CFS, 938
    pour CGL, 892, 892t
  à photoionisation, pour CGL, 892t, 896
  à transfert de charges, 705
    à couplage de charges, 706, PC-14
    à injection de charges, 706
à transformée de Fourier IR, 892t, 919t
ampérométrique, 627, 921
conductométrique,
  pour chromatographie gazeuse, 892t, 896
  pour chromatographie ionique, 926
  pour CLHP, 919t, 921
de chaleur, pour le rayonnement infrarouge, 700t, 707
  pneumatique, 700t, 707
  pyroélectrique, 700t, 707
de photons, 700t, 702-707
de rayonnement électromagnétique, 684, 699-708, PC-14
de zéro,
  pour appareil optique, 710
  pour balance analytique, 19
d'ions en spectrométrie de masse, 895, 919t, 920
électrochimique,
  pour CLHP, 919t, 921
incertitudes sur la réponse, 736t, 735-739
fluorimétrique, pour CLHP, 919t, 941
optique, pour CLHP, 919t
par spectrométrie de masse,
  pour CGL, 892t, 895
  pour CLHP, 919t, 920
photométrique, pour CLHP, 919t
pour analyse par injection dans un flux continu, 626
pour CFS, 938
pour CGL, 892-897, 892t
pour CLHP, 919, 919t
pour électrophorèse capillaire, 943t
pour ICP-MS, 810
pour système analytique automatique, 166, 167
réfractométrique, pour CLHP, 919t
spectrophotométrique, pour CLHP, 919, 919t
thermoionique, pour CGL, 892t, 896
voltampérométrique, 559, 626, 921
Détection des erreurs, 90-91
Détection par, limites de,
  absorption moléculaire, 727
  chimiluminescence, 770
  CLHP, 919t
  électrophorèse capillaire, 943t
  estimation statistique, 187
  fluorescence atomique, 799
  fluorescence moléculaire, 768t
  ICP-MS, 796t, 811
  spectroscopie atomique, 784t, 796t
  voltampérométrie, 627, 640, 642
Déterminée, erreur, 87 (*voir* Erreur systématique)
Deutérium, lampe à, source UV, 686, 686t
Devarda, 390 (*voir* Alliage de)
Développement des plaques de chromatographie, 941
Dextrine, anticoagulant, **1010**
Diagrammes de distribution, 404
Diagrammes logarithmiques de concentration, 375
Dialyse, en flux continu, 746
Diamètre des particules du support, effet en chromatographie, 873t, 876
Diatomées, terre de, support de phase stationnaire en CGL, 899
Dibenzo-18-couronne-6, 401
  agent chélatant, 414t
Diborane, tolérance et limite de détection par infrarouge, 754t
Dichlorofluorescéine, indicateur d'adsorption, **1010**
Dichlorodifluorométhane, phase mobile en CFS, 938
Dichromate, réactif oxydant, 523, **1037**
  dosage, 512, 517
    ampérométrique du plomb(II), **1037**
    indirect par fer(II)-dichromate, 524
    par voltampérométrie, 642
Dichromate de potassium,
  étalon primaire, 514, 515t, 523
  solution, préparation, stabilité et étalonnage, 523
Diélectrique, 697
Diéthyldithiocarbamate, agent chélatant, 728, 729
  réaction avec l'arsine, 12
Différence,
  chiffres significatifs, 116
  propagation des erreurs, 110, 110t, A-30
Différence de potentiel, 447
Différence, pesée par, 27
Différence significative minimale, DSM, 146
Diffraction, ordre de, **n**, 693, 694
Diffusion, 165, 167, 583, 619
  en polarographie, 633
  en voltampérométrie, 622
  gazeuse, en flux continu, 746
  longitudinale, en chromatographie, 873t, 874
  turbulente, en chromatographie, 876
Diffusion lumineuse,
  détecteur de, pour CLHP, 919t
  effet sur le spectre d'absorption, 727
  par les suspensions colloïdales, 282, PC-6
Digestion,
  de Kjeldahl, 388, **1006**
  par micro-ondes, 979-982
Dilatation thermique, 34
Dilution, méthode, 182
Dilution, effet sur les solutions tampons, 223
Dimensionnelle, analyse, 67, 311
Diméthylchlorosilane, 899
Diméthylglyoxime, 290
  agent chélatant, 728
  agent précipitant, 296, 850, **999**, PC-7
  formation homogène, 290t
  réactif ampérométrique, 630
Diode *pn*, 689, 704
Dioxane, solvant en spectroscopie d'absorption, 726t
Dioxyde d'azote, senseur à gaz pour, 558
Dioxyde de carbone,
  acidification par, 385 (*voir aussi* Erreur de carbonatation)
  dosage gravimétrique par volatilisation, 297
  effet sur les titrages acido-basiques, 602, **1001**
  fluide supercritique, 936t
  mesure dans le sang, 559
  phase mobile en CFS, 938
  senseur à gaz pour, 558
Dioxyde de carbone/acide carbonique, 352
Dioxyde de manganèse, effet sur les solutions de permanganate de potassium, 517
Dioxyde de soufre,
  agent réducteur, 295t, 529
  dosage acido-basique, 390
  dosage iodométrique, 526t
  et pluies acides, 230
  senseur à gaz pour, 558
  tolérance et limite de détection par infrarouge, 754t
Diphénylamine, indicateur rédox, potentiel de virage, 503t
Diphénylcarbazide, réactif du Cr(VI), 517
Diphényldithiocarbamate, agent chélatant, 728
Diphénylthiocarbazone, agent chélatant, 414t, 728, 729
Discriminant, solvant, 201
Dispersion, 165
  angulaire, 691
  du rayonnement électromagnétique, 690
  dans les méthodes par injection dans un flux continu, 167
  optique, 694
Dissociation
  de l'acide sulfurique, 368
  de l'EDTA, 415
  des acides et bases faibles, 204t, 212, A-8
  en solution, 197, 267 (*voir aussi* Électrolytes)
  effet sur les mesures d'absorbance, 669
Dissolution des échantillons, 11, 976-985
Distillation, séparation par, 849t, 852
Distribution, constante de, 204t, 853, 859, 865

Distribution de Poisson, 98
Distribution gaussienne, 95, 97, 99, 101
des solutés sur une colonne chromatographique, 870
Disulfure de carbone, tolérance et limite de détection par infrarouge, 754t
Dithiocarbamate de pyrrolidine ammonium, agent chélatant, 414t
Dithizone (*voir* Diphénylthiocarbazone)
Division, propagation des erreurs (*voir* Quotient)
Diviseur d'échantillon, 889
Diviseur de faisceau, 712, 715 (*voir aussi* Appareils à double faisceau)
Documentation des feuilles de calcul, 52
Domaine dynamique linéaire, 187
Données, traitement statistique, 98-109, 124-149
Dopage du silicium, 704
Doppler, effet, 775, 790
Dosage, 6 (*voir l'entrée spécifique propre à l'analyte, au réactif ou à la méthode*)
Dosage à blanc, pour la détection des erreurs systématiques, 91
Double couche électrique, 284
Double faisceau, spectrophotomètre à, 711, 793
Doublet spectral, 676, 769, 774
Dowex®, résines échangeuses d'ions, **1048**
Driérite®, 25, 298, 798
DROITEREG, 178fc
Dumas, méthode de dosage de l'azote, 388
Durée de vie,
de la goutte, en polarographie, 617, 634
en cinétique, 823
Dureté de l'eau, 436, **1014**
électrode à membrane liquide pour, 552t
Dynode, 702

E

Eau,
adoucisseur d', 860
agent complexant, 400
dans les solides, 970, 972-975
adsorbée, 973
de constitution, 972
de cristallisation, 972
effet de température et humidité, 973
effet du broyage, 970
essentielle, 972
non essentielle, 973
occluse, 973
sorbée, 973, 974
dosage
des alcalins et des alcalino-terreux dans, **1045**
de la dureté, 436, **1014**
électrode à membrane liquide pour, 552t
du chrome dans, 517
du fer dans, **1039**
du fluorure dans, 566, **1032**
gravimétrique par volatilisation, 297
par le réactif de Karl Fischer, 529, 605, 975
thermogravimétrique, 291
étalonnage de la verrerie jaugée, 43
produit ionique, K_e, 204t, 205, 327
rôle dans le fonctionnement de l'électrode de verre, 545, 568
rôle dans l'équilibre chimique, 205
solvant, 199
en spectroscopie d'absorption, 726t
volume en fonction de la température, 34, 44t
Eau potable, dosage du fluor, **1032**
Eau régale, agent solubilisant, 979
Écart à la moyenne, d_i, 85
Écarts à la loi de Beer (*voir* loi de Beer)
Écart-type, 85
absolu, 109
arrondi, 105, 117, 175
dans des échantillons réels, 967t, 968t
de la population, σ, 99, 100-101
de l'échantillon, s, 103-106
des paramètres d'une courbe d'étalonnage, 174
des résultats calculés,110-115, 110t, A-29
en chromatographie d'élution, σ, 870
fiabilité en tant que mesure de la précision, 106
global, s_g, 158
groupé, $s_{groupé}$, 107, 135
lié à l'échantillonnage, 157, **992, 993**
lié aux mesures de transmittance, 735-739, 736t
relatif, s_r, 109, 111
ECARTYPE, 96fc
Échange ionique,
dans les électrodes à membrane, 545, 550
séparation par, 849t, 857-861, 925, **1046**
Échantillon,
aléatoire, 157
analytique, 99, 153
brut, 156, 158, 962, 970
décomposition, 976-985
de données, 98
de laboratoire,
nombre, 163
préparation, 7, 11, 156, 162, 970-975
diviseur d', 889
écart-type, s, 103
humidité, 972-975
influence de l'hétérogénéité sur la taille, 160
influence de la taille sur l'erreur, 89, 91
matrice, 8, 91, 155
réel, 155, 960
représentatif, 156
séchage, 975
statistique, 99
Échantillonnage, 5, 153-167, **991**
écart-type lié à, 157
unités, 156
Échantillonnage, vanne à boucle, pour l'analyse chromatographique, 916
Échantillonneur, 162, 809
Échelette, réseau à, 692
Écorceur, 809
Écoulement
bloqué, technique de mélange en cinétique, 833
laminaire, 621
turbulent, 621
Écran à cristaux liquides, 710
EDTA, 414
agent protecteur en émission atomique, 789
conservateur, 418
complexes des ions métalliques avec, 417
constantes de formation, 418t
constantes de formation conditionnelles, 419
propriétés acido-basiques, 415
EDTA, solutions,
composition, 415
préparation et étalonnage, 417, **1012**
valeurs de α, 419
EDTA, titrage, 414-437, **1012-1015**, **1046**
ampérométrique, 630
coulométrique, 603
courbes, calcul, 422-430
effet
d'autres équilibres, 427-430
du pH, 415, 426
indicateurs, 430-432, **1012**, **1046**
par déplacement, 434, **1013**
photométrique, 433, 740
potentiométrique, 433
spectrophotométrique, 433, 740
Effet d'action de masse, 203
Effet d'électrolyte, 235
Effet d'ion commun, 209, PC-4
Effet de sel, 239
Effet de serre, 200
Effet Tyndall, 282, PC-6
Efficacité des colonnes chromatographiques, 868-877, 873t
Élargissement des pics chromatographiques, 864, 868, 873-877
Élargissement des raies de spectre atomique, 775, 790
Électroanalytiques, méthodes, 4, 441-647
Électrochimique, cellule, 447-454
détecteur, pour CLHP, 919t
Électrochromatographie capillaire, 949-952
Électrode, 446
à disque tournant (EDT), 631
à gaz, 456
à hydrogène, 456
à membrane, 542, 559
à membrane liquide, 549
facile à construire, 552
à membrane cristalline, 553
ampérométrique, 630
au calomel, 537, 538t, **1030, 1038** (*voir aussi* Électrode de référence)
auxiliaire, 580, 591, 596, 601, 612
de travail, 644
méthode d'étalonnage, 564
potentiel, E, 454, 457, 460
potentiel standard, $E°$, 457, 459t, 462, 464t, A-12
pour analyses coulométriques, 596, 600
pour analyses électrogravimétriques, 588, 591, **1032**
pour potentiométrie, 537-560, 563
pour titrages ampérométriques, 630, **1038**
pour voltampérométrie, 610, 612, 630, 639
à disque, 616
à goutte pendante, 615, 616, 644
à gouttes tombantes, 611, 615, 616, 633, **1038**
tournante disque-anneau, 632
Électrode d'argent, anode
en ampérométrie, 628, 631
en coulométrie, 602
pour l'électrodéposition, 644
Électrode de carbone, 615, 639, 644
électrode indicatrice, 542
Électrode de mercure,
à goutte pendante, 615, 639, 644, 645
à gouttes tombantes, 611, 615, 633, **1038**
courants, 634, 635
en coulométrie, 597, 601
en électrogravimétrie, 592
en voltampérométrie, 612

pour analyse par redissolution, 644
séparations électrolytiques par, 592, 851
Électrode de p-ion, 542
Électrode de platine,
en coulométrie, 596, 600
en électrogravimétrie, 588, 591t
en potentiométrie, 542, 573
en voltampérométrie, 615, 630, 636, 639, 644, 645
Électrode de référence, 456, 579
en électrolyse potentiostatique, 591
en potentiométrie, 536, 537-540, 542, 547
Ag/AgCl, 538t, 539
au calomel, 537, 538t, 636, **1030, 1038**
potentiels conditionnels, 538t
en voltampérométrie, 612
Électrode de travail, 579, 588, 591, 610, 612, 921
Électrode de verre, 542-549, 567 (*voir aussi* pH)
coefficient de sélectivité, $k_{H,B}$, 548
erreur acide, 549, 568
erreur alcaline, 547, 568
mesure du pH, 566, **1028**
potentiel, 547
potentiel d'asymétrie, 547, 563
Électrode d'or,
en potentiométrie, 542, 573
en voltampérométrie, 615, 639, 644
Électrode génératrice, en coulométrie, 596, 600
Électrode indicatrice, 536, 540-560 (*voir aussi l'analyte considéré*)
à membrane cristalline, 553, 554t
à membrane de verre, 542-549, 567
à membrane liquide, 549-553, 559
de pH, 542-549
erreur acide, 549, 568
erreur alcaline, 547, 568
potentiels, 545-549
en potentiométrie directe, 563
en voltampérométrie hydrodynamique, 611, 619
métallique, 540
de première espèce, 540
de deuxième espèce, 541
inerte, 461, 542
senseur à gaz, 556-560
transistor sélectif à effet de champ (ISFET), 554-556
Électrode inerte, 446, 542
Électrode modifiée, 617
Électrode normale à hydrogène, ENH, (*voir* Électrode standard à hydrogène)
Électrode standard à hydrogène, ESH, 456, 480
Électrodéposition, 578, 588, 644
séparation par, 587
Électrogravimétrie, 280, 578, 588-594, **1032-1034**
en régime potentiostatique, 590-594
appareillage, 591
cathode de mercure pour séparations préliminaires, 592, 851
cellules, 592
dosages, 594t
électrodes, 592
sans contrôle du potentiel, 588-590
appareillage, 588
dépôts, 589
dosages, 591t
Électrolyse, 451, 578-605, **1033**
coulométrique, 594-605
électrogravimétrique, 588, 590-594
(*voir* Électrogravimétrie en régime potentiostatique)
séparation analytique par, 587, 851
variation du courant et du potentiel cathodique, 590
Électrolyte
classification, 197, 198t
concentration, par échangeur d'ion, 859
effet sur
l'équilibre chimique, 235-247
la coagulation des colloïdes, 285
la polarisation de concentration, 584
support,
en électrogravimétrie, 584
en voltampérométrie, 612, 618, 642
Électrolytes et équilibres chimiques, 235-247
Électromagnétique, rayonnement, propriétés, 651
Électronique, balance, 19
Électro-osmotique, flux, 943, 944, 950
Électrophérogramme, 944
Électrophorèse, séparation par, 849t
Électrophorèse capillaire, 942-949
Électrophorèse de zone (ECZ), 946
Électrophorétique, mobilité, 1006
Électronvolt, eV, 666
Élimination des interférences, 8, 11, 18, 859
Éluant, 862
Élution, 862
avec gradient, 882, 915, 937
durée et résolution, 878
isocratique, 883, 915
ordre
en CGL, 900
en CLHP, 922
par échange d'ions, 859
Émetteur radioactif β, détecteur à capture d'électrons pour CG, 894
Émission (*voir aussi* Spectroscopie d'émission)
de flamme, 781-784
de rayonnement électromagnétique, 674-679, 774, 774t
par fluorescence, 678
par source à plasma, 777-781
stimulée, 687
Énantiomère, 931
Énergie libre et potentiel de cellule, 454
ENH (*voir* Électrode normale à hydrogène)
Entonnoir à poudre, 42
Enzyme, 826, 827-828, 830t, 842t
activateur, 826, 843
inhibiteur, 826, 843
réactions catalysées par, 826-833, 830t
senseur à enzyme immobilisée, 629, 842
Épaisseur du film liquide sur la phase stationnaire, effet en chromatographie, 873t, 901
Époxydes, dosage voltampérométrique, 643
Eppendorf, micropipette, 36, 36t
Équation
de Debye-Hückel, 241
de Henderson-Hasselbalch, 221
de Levich, 631
de Michaelis-Menten, 830
de Nernst, 460
de Randles-Sevcik, 638
de van Deemter, 874
de von Weimarn, 282
d'Ilkovic, 634
directrice, 318, 336, 497
d'oxydoréduction, à équilibrer, 444
du bilan de matière, 220, 250
du bilan des charges, 253, 328
ionique nette, 76
Équilibre (*voir aussi le type de réaction considérée*)
acido-basique, 204t, 211-232, 332-341, 348-375 (*voir aussi* Titrage)
chimique, 202-219, PC-1, PC-2, PC-3
d'échange dans les électrodes à membrane, 545, 548, 550
de dissociation en solution, 204t
de distribution, 204t, 852-857
effet
de la concentration en électrolyte, 237 (*voir aussi* Activité)
de la température, 202, 206t
de la pression, 202
par échange d'ions, 545, 858
potentiel d'électrode, 488
Équilibres multiples, 205, 402
effet sur
la loi de Beer, 669
la solubilité des précipités, 256-268
les potentiels d'électrode, 465
les titrages par l'EDTA, 427-430
traitement mathématique, 249-272
Équivalence, 303, 317
Équivalent, 306, 596, A-19
Équivalentes, masses,
réactions acido-basiques, 393, A-19
réactions d'oxydoréduction, A-20
réactions de précipitation et de complexation, A-21
Erioglaucine A, potentiel de virage, 503t
Erreur, 82-91, 93-119 (*voir aussi* Incertitude)
absolue, E, 85
diagramme tridimensionnel, 94
acide, électrode de verre, 549, 568
alcaline, électrode de verre, 547, 568
aléatoire, 87, 93-119
accumulation, 95
dans les courbes de titrage, 171, 179 (*voir aussi* Méthode des moindres carrés)
effet sur les mesures de transmittance, 735-739
propagation dans les calculs, 110-115
sources, 94
traitement statistique, 98-109
constante, 89
effet de la taille de l'échantillon, 91
dans les tests d'hypothèses, 138
de type I, 138
de type II, 138
d'arrondi, 117
d'échantillonnage, 157, **993**
d'étalonnage, 179
de calcul due aux approximations, 214, 214t
de carbonatation, 385, 602, **1001**
de charge, 560
de parallaxe, 39
de pesée, 22-25
de titrage, 303, 325
détection de, 90-91
déterminée, 87
due à la coprécipitation, en gravimétrie, 286, **1029**
due à la méthode, 87, 88
due à la poussée d'Archimède, 22, 43, 44t
due à la préparation de l'échantillon, 976, 977

en absorptiométrie, 669-674, 735-739
en coulométrie, 602
en pH-métrie, 567
en potentiométrie, 547-549, 564, 567
grossière, 87, 146-149
indéterminée, 87
instrumentale, 87
lors du traitement d'un échantillon, 976, 977
personnelle, 87, 88
propagation dans les calculs, 110-115, 110t, A-29
proportionnelle, 89
relative, E_r, 86, 312, 836
systématique, 87-91, 132-133
détection à l'aide de réactifs étalons, 90, 967
Erreur-type d'estimation, 174
Erreur-type d'une moyenne, s_m, 105
ESH (*voir* Électrode standard à hydrogène)
Espèces absorbantes, 723, 728
Espèces fluorescentes, 763
Espèces insolubles, formation, 404
Ester, groupement fonctionnel,
absorption infrarouge, 753t
dosage acido-basique, 394
Estérification des groupements hydroxyle, 394
Étain, dosage gravimétrique dans le laiton, **998**
Étain(II),
agent réducteur, 295t, **1018**
dosage iodométrique, 526t
dosage manganimétrique, 521t
dosage par électrolyse potentiostatique, 594t
Étain(IV),
dosage fluorimétrique, 768t
extraction par l'éther, 856
Étalement (amplitude) des données, comme estimation de la précision, w, 95, 96fc, 109
Étalon
acido-basique,
acide chlorhydrique, 323, 382
acide perchlorique, 323, 382
acide sulfurique, 323, 382
hydroxyde de baryum, 323
hydroxyde de potassium, 323
hydroxyde de sodium, 323
tampon pour définition opérationnelle du pH, 568
chimique, 167
de référence, 16
en absorptiométrie, 729
en analyse chromatographique, 905, **1049**
externe, 171
interne, méthode, 182
en analyse chromatographique, 905
en ICP-MS, 811
en spectroscopie d'émission de flamme, 183fc
matériaux de référence, 16, 90, 966
solution, 303, A-27
Étalon primaire, 16, 305, 519 (*voir aussi selon le type de réaction*)
pour acides,
carbonate de sodium, 382, **1004**
oxyde de mercure(II), 383
tétraborate de sodium décahydraté, 383, 384
THAM, 383
TRIS, 383, 384
pour bases,
acide benzoïque, 387
hydrogénodiiodate de potassium, 387
hydrogénophtalate de potassium, 387, **1004**
Étalon secondaire, 305
Étalonnage, 8, 167-186 (*voir aussi* Courbes d'étalonnage)
acido-basique, 323, 382-387, **1004**
à plusieurs variables, 180-181
de l'électrode, 564
de solutions, 306
du matériel jaugé, 43-45, **990**
d'une pipette, 96t
élimination des erreurs instrumentales, 88
erreurs dans, 179
inverse, 180
méthode universelle, 928
par étalon externe, 171-181
pour l'analyse chromatographique, 905
sensibilité, 186
spectrophotométrique de solutions, PC-15
État d'équilibre, 202
États excités des atomes et des molécules, 655, 666, 774
relaxation, 678, 761, 766
État fondamental des atomes et des molécules, 655, 666, 674, 774
État standard, 454
État stationnaire, approximation, 829
États d'énergie moléculaires,
électroniques, 666, 723, 761
rotationnels, 666, 723, 747
vibrationnels, 666, 723, 747, 761
Éthane, phase mobile en CFS, 938
Éthanol,
dosage enzymatique, 842t
dosage indirect par fer(II)-dichromate, 524
dosage par chromatographie gazeuse, **1048**
solvant en spectroscopie d'absorption, 726t
Éther,
absorption infrarouge, 753t
extraction des chlorures métalliques par, 856
phase mobile en CFS, 938
solvant en spectroscopie d'absorption, 726t
Éther couronne, 401
p-Éthoxychrisoïdine, potentiel de virage, 503t
Éthoxyle, groupement fonctionnel, dosage gravimétrique, 297t
Éthylènediamine,
titrage, 370
tolérance et limite de détection par infrarouge, 754t
Étincelle électrique, source de rayonnement en spectroscopie d'émission, 774t
Étrier, de balance, 21
Étuve, 30
Évaluation des résultats analytiques, 8, 12, 123-149 (*voir aussi* Erreur aléatoire, Erreur systématique)
Évaporation des liquides, 18
Évaporation flash, 852
Exactitude, 85 (*voir aussi* Erreur)
dans l'analyse des échantillons réels, 963, 967-969
dans les méthodes gravimétriques, 289, 294
dans les méthodes spectrométriques, 727
Excentrique, valeur, 87, 146
critères de rejet, 146-149
Excitation, en spectroscopie, 655
spectre, 762, 765
Exponentielle, notation, A-15
chiffres significatifs, 117
propagation des erreurs, 110t, 112, A-32
Extinction, E, 662t
Extraction,
en flux continu, 746
par des réactifs complexants, 413
séparation par, 849t, 852-857

F

Facteur, ANOVA, 140
Facteur de rétention, en chromatographie, k, 867, 873t, 878, 880, 937
Facteur de séparation, en chromatographie, α, 868, 878, 881
Facteur gravimétrique, 292
Fajans, méthode, 413, **1010**
Fantômes, en spectroscopie, 696
Faraday, F, 460, 595
Faraday, Michael, notice biographique, 595
Faradique, courant, 635, 640
Fellgett, avantage de, 719
f.é.m., force électromotrice, 454, 473
Fenêtres de cellules, 684, 709, **1039**
Fente d'un monochromateur, 690, 786
effet sur le spectre d'absorption, 726
Fer,
dosage catalytique, 841t
dosage dans des échantillons réels, 967t
Fer, fil de qualité électrolytique, étalon primaire, 519
Fer(II),
dans les complexes à transfert de charge, 725, PC-15
dosage
coulométrique, 604t
manganimétrique, 521t, **1015-1020**
par le dichromate, 523
photométrique, **1039**
réactif de titrage coulométrique, 604t
réducteur étalon, 512, **1019**
Fer(III),
dans les complexes à transfert de charge, 726
dosage coulométrique, 604t
extraction par l'éther, 856
indicateur dans la méthode de Volhard, 412
indicateur spécifique pour, 505
réaction avec l'iodure, PC-12
réaction avec le thiocyanate, 412, 725, 839
réduction
sur colonne, 510t
par le chlorure d'étain(II), **1018**
Ferricyanure de potassium (hexacyanoferrate(III) de potassium), étalon primaire, 514
Ferroïne, indicateur rédox, 504, 515t (*voir aussi* Complexe fer(II)-phénanthroline-1,10)
potentiel de virage, 503t
Feuilles de calcul, 48-61fc
calculs complexes, 56fc
calcul de α pour l'EDTA, 425
calcul de l'absorbance à partir de la transmittance, 659fc
calcul de la masse molaire, 50-52fc, 58-59fc
calcul de la variance, **994-995fc**
calcul de t à l'aide de LOI.STUDENT, 136fc
calcul pour générer des nombres aléatoires, 157fc

cellule de format, 51fc, 58fc
comparaison des bases dans l'étalonnage de HCl, 384fc
courbe de titrage rédox, 495fc
dosage gravimétrique du chlorure, 47, 53-57fc
documentation, 52, 56-57
entrée de nombres, 54
entrée de texte et de données, 50, 53
entrée d'une équation, 50
équation directrice, 318, 336
étalon interne en chromatographie gazeuse, 905-906fc
étalon interne en émission de flamme, 183fc
graphiques de Gran, 318, 344fc
largeur de colonne, 53
moindres carrés, 178fc, 344fc
point de fin de titrage en dosage potentiométrique, 342-344fc
référence absolue, 59-60fc
référence relative, 55-57fc
terminologie Microsoft Excel, 49
titrage par l'EDTA, 420fc, 423fc, 426
Feynman, Richard P., notice biographique, 651
Fiabilité des résultats, 8, 12, 106, 123-149
Filtrabilité des précipités, 281, 286
Filtrant, creuset, 28, 29t, 34
Filtration des précipités, 28-34
sous vide, 34
Filtration de gel, 914t, 927 (*voir* Chromatographie d'exclusion)
Filtre de rayonnement électromagnétique, 690, 696-699
d'absorption, 699
fluorimètre à, 765
interférentiel, 697
photomètre infrarouge à, 750
Filtre interne, effets de, en fluorescence, 764, 770
Fin de titrage, point de, 303, 304, PC-9
Fiole jaugée, 35, 37, 42, **988**
étalonnage, 45
Fischer, Karl, réactif pour le dosage de l'eau, 529, 605, 975
Flamme,
absorption atomique, 795
atomiseurs, pour spectroscopie atomique, 781-784
ionisation dans, 784
spectre, 675, 783
spectroscopie, limites de détection, 784t, 796t
structure, 782
température selon le type, 783t
Flavanol, réactif fluorimétrique, 766, 768t
Fléau, de balance, 21
arrêt de, 21
Fluide supercritique,
phase mobile en chromatographie sur colonne, 862t, 935
propriétés, 936, 936t
Fluor, dosage, 566, 983, **1032**
élémentaire acido-basique, 390t
Fluorène, 764
Fluorescence, 656, 678
atomique, 678, 799
de Stokes, 762
de résonance, 678, 775
détecteur de, en chromatographie, 919t
moléculaire, 678, 760-769, **1042**
effet de la concentration, 764
effet de la rigidité structurale, 763
effet de la substitution des dérivés du benzène, 764t
effet de la température, 763
effet du solvant, 763
relation avec la structure moléculaire, 763
rendement quantique, 763
non résonante, 678
sondes utilisées en neurobiologie, 767
Fluorimètre, 765
Fluorobenzène, fluorescence par, 764t
Fluorure,
dosage
fluorimétrique, 768t
potentiométrique direct, 566, **1031**
électrode à membrane cristalline pour, 553, 554t
Fluorure d'hydrogène, senseur à gaz pour, 558 (*voir aussi* Acide fluorhydrique)
Fluorure de lithium, propriétés optiques, 685t
Flux continu, injection dans un, 166
erreur d'échantillonnage, **993-996**
Flux électro-osmotique, 943, 944, 950
Flux radiatif Φ, 687
Focalisation isoélectrique, 946
Fonction Excel
ABS, 101
ALEA, 157fc
DROITEREG, 178
ECARTYPE, 96fc
INTERVALLE.CONFIANCE, 126
LOI.STUDENT, 133, 135, 136fc
LOI.STUDENT.INVERSE, 133, 136fc
MAX, 96fc
MEDIANE, 96fc
MIN, 96fc
MOYENNE, 85, 96fc
ORDONNEE.ORIGINE, 178
PENTE, 178
SOMME.CARRES.ECARTS, 108
TEST.F, 140
TEST.STUDENT, 136
Fonction p, 72, 206, 541 (*voir aussi* pH)
Fondant, 984, 985t
Fonte, 984
Force
des acides et des bases, 201
des électrolytes, 197, 198t
Force électromotrice, f.é.m., 454, 473
Forces électrostatiques, transport de matière en solution par, 584
Force ionique, *I*, 237
effet des charges, 237, 238t
sur les indicateurs acido-basiques, 325
sur les mesures de pH, 568
sur les mesures potentiométriques directes, 565, 566
sur les potentiels de cellules électrochimiques, 478, 479t
Formaldéhyde, agent démasquant, 435
Formatage des cellules, 57
Formation de complexe (*voir* Complexation)
Formation homogène de réactifs précipitants, 290t
Forme de pesage, 290
Formule, dans une feuille de calcul, 50
Formule chimique
empirique, 75
moléculaire, 75
structurelle, 76
Four
à micro-ondes, 30, 980, 981
à moufle, 30
en graphite pour atomisation électrothermique, 785
Fourier, spectromètre à transformée de, 714, 749
Fourneau à micro-ondes, 981
Fraction
massique, *m/m*, 71
volumique, *v/v*, 71
Fractionnement d'écoulement de champ, FFF, 849t, 952-957
par champ électrique, 954
par champ thermique, 955
par écoulement, 955
par sédimentation, 954
Fractogramme, 953
Franges d'interférence, 716
Frauenhofer, raies de, 657
Fréquence d'une onde, *ν*, 652
Front diffus des pics chromatographiques, 869
Fullerènes, 929-930
Furane, 763
Fusion d'échantillons, 984

G

Galactose, dosage enzymatique, 842t
Galvanique, cellule, 449, 450
Galvanomètre, 448
Galvanostat, 598
Garnissage des colonnes chromatographiques (*voir* Remplissage)
Gauss, courbe de, 95, 97, 99, 101
Gaussienne, 95, 97, 99, 101 (*voir aussi* Distribution gaussienne)
Gaz,
dans les équilibres chimiques, 203
échantillonnage, 162
Gaz moutarde, dosage coulométrique, 604t
Gaz porteur (ou gaz vecteur), en CGL, 888
Générateur de courant constant (*voir* Ampérostat)
Géométrie à visée radiale/axiale, 779
Globar, source infrarouge, 686t, 690
Glucose, 137
dosage enzymatique, 842t
dosage par méthode spectrophotométrique, 107
dosage par senseur voltampérométrique, 629
Glycine, 371, 372, 827
agent complexant bidenté, 402
Gomme bichromatée, procédé dit à la, 523
Gooch, creuset, 29
Gossett W. S., notice biographique, 127
Gradient de composition, en chromatographie, 883, 915
Graduée, pipette, 36
Graissage d'un robinet de verre, 40
Gramme, g, 63
Gran, graphique de, 318, 343, 344fc
Granulométrie des supports chromatographiques, 873t, 876, 899
Gravimétrie, 4, 280-298
calculs, 53fc, 57fc, 291-294
erreurs liées à la coprécipitation, 286-289
formation homogène de réactifs précipitants, 290t
groupements fonctionnels organiques, 297t
par précipitation, 280-291, **996-1000**

par volatilisation, 280, 297-298
potentiostatique, 591t, 594t
réactifs précipitants inorganiques, 294t
réactifs réducteurs, 295t
Gravimétriques, titrages, 302, 314, **1010** (*voir* Titrages par pesée)
Grenaille, bruit de, effet sur la mesure de *T*, 736t, 738
Groupement de données pour améliorer la fiabilité de *s*, 106
Groupements fonctionnels organiques, dosage (*voir aussi sous le nom du groupement*)
acido-basique, 393-395
gravimétrique, 297t
voltampérométrique, 643
spectrophotométrique, 723, 724t, 753t
Guldberg et Waage, notice biographique, 203

H

Hacheur optique, 793
Halogénation des aromatiques, 526
Halogènes,
analyse élémentaire acido-basique, 390t, 982, 983
dosage par le thiosulfate, 514t
Halogénures,
agents complexants, 400
courbes de titrage, 410, 571, **1029**
dosage,
ampérométrique, 630
argentimétrique, 408, **1010**
complexométrique, 407t
coulométrique, 603t
par redissolution cathodique, 645
potentiométrique, **1029**
électrode à membrane cristalline pour, 553, 554t
organiques, comportement voltampérométrique, 643
Hauteur de pic
en chromatographie gazeuse, 905
en polarographie impulsionnelle différentielle, 640
et étalonnage externe, 171
rapport, en chromatographie gazeuse, 906fc
Hauteur équivalente à un plateau théorique, *H*, 870
et résolution de colonne, 878, 880
relation avec l'élargissement des pics, 874
Hélianthine, zone de virage, 326t
Hélium, gaz porteur en CGL, 888
Hématocrite, 558
Henderson-Hasselbalch, équation, 221
HEPT (*voir* Hauteur équivalente à un plateau théorique)
Hertz, Hz, 652
Hétéroatomes, absorption de rayonnement, 724, 724t
Hétérogénéité, influence sur la taille de l'échantillon brut, 6, 160
Hexacyanofenate(II),
dosage
coulométrique, 604t
manganimétrique, 521t
réactif de titrage coulométrique, 603t
Hexacyanofenate(III) de potassium,
étalon primaire pour le thiosulfate, 514
Hexadenté, ligand, 401
Hexane, solvant en spectroscopie d'absorption, 726t
Heyrovsky, Jaroslav, notice biographique, 610, 611
Histogramme, 95, 97
Holographique, réseau, 695
Humidité dans les solides, 972-975 (*voir aussi* Eau)
Humidité relative, 973
H_4Y, 415 (*voir aussi* EDTA)
Hydrates de carbone, séparation, 948
Hydrazine,
dépolarisant de cathode, 590
dosage
ampérométrique, 630
coulométrique, 604t
iodométrique, 526t
Hydrogène,
agent réducteur, 295t
dosage élémentaire, 298, 982
effets de surtension avec, 585, 615
effet sur les dépôts électrolytiques, 590
électrode standard à, 456, 480
gaz porteur en CGL, 888
lampe à, source UV, 686, 686t
Hydrogénocarbonate/carbonate, dosage de mélanges, 391, **1030**
Hydrogénocarbonate, dosage gravimétrique par volatilisation, 297
Hydrogénocarbonate de sodium, titrage, 359, 370, 391, **1030**
Hydrogénoiodate de potassium, étalon primaire
pour bases, 387
pour le thiosulfate, 514
Hydrogénophtalate de potassium, 387
dosage acido-basique, **1005**
étalon primaire pour bases, 387, **1004**
Hydronium, ion, 199
calcul de la concentration, 206 (*voir aussi* pH)
mesure de la concentration, 542, 567 (*voir aussi* Électrode de verre)
réactif de titrage coulométrique, 603t
Hydroquinones, dosage voltampérométrique, 643
Hydroxyde, ion,
calcul de la concentration, 206, 218, 317 (*voir aussi* pH)
formation homogène, 290t
réactif de titrage coulométrique, 603t
séparation d'ions par, 268
Hydroxyde/carbonate, dosage de mélanges, 391, **1030**
Hydroxyde de baryum, réactif acido-basique, 323, 385
Hydroxyde de potassium,
fondant basique, 985t
réactif acido-basique, 323, 385
Hydroxyde de sodium,
fondant basique, 985t
pour séparer les cations, 849t
réactif acido-basique, 323, 385
solutions, préparation, étalonnage et conservation, 386, **1002, 1004**
titrage, dans les mélanges, 391
Hydroxydes, séparation basée sur le contrôle de l'acidité, 268, 849, 849t
Hydroxydes métalliques, solubilité, 257
Hydroxylamine,
agent réducteur, 295t, **1039**
dépolarisant de cathode, 590
dosage coulométrique, 604t
dosage par le fer(II), 512
réaction avec le groupement carbonyle, 395
Hydroxyle, groupement fonctionnel,
absorption infrarouge, 753t
dosage acido-basique, 394
(*o*-hydroxyphényl)-2-benzoxazole, réactif fluorimétrique, 768t
Hydroxy-8-quinoléine, 528
agent chélatant, 414t
agent précipitant, 290, 295, 850
agent protecteur en émission atomique, 789
dosage coulométrique, 604t
dosage par le brome, 528
extraction de chélates de, 855
formation homogène, 290t
réactif ampérométrique, 630
réactif fluorimétrique, 764, 766, 768t
Hygroscopique, substance, 545
conservation, 27
pesée, 27
Hypochlorite, dosage par le thiosulfate, 512
Hypothèse, vérification, 129-140
Hypothèse nulle, en statistique, 129

I

Ilkovic, équation, 634
Imidazole, dans le réactif de Karl Fischer, 530
Immunofluorescence, test, 275
Incertitude, (*voir aussi* Erreur)
dans les calculs, 110-115, A-29
dans les données, 82, 115
d'échantillonnage, 157-158, **991**
liée à l'appareillage, effet sur la mesure de la concentration, 735-739
Indéterminée, erreur, 87 (*voir aussi* Erreur aléatoire)
Indicateurs, 303
acido-basiques, 323-326, 326t, PC-8
choix, 329, 335
détermination spectrophotométrique du pH à l'aide de, **1041**
erreurs de titrage dues à, 325
préparation de solutions, **1001**
zones de virage, 326t, PC-8
d'adsorption, 413, **1010** (*voir aussi* Méthode de Fajans)
de précipitation, 412, **1010** (*voir aussi* Méthode de Mohr)
de titrages par l'EDTA, 430-432
rédox généraux, 502
potentiels de virage, 503t
spécifiques pour titrages rédox, 504
Indice de réfraction, *n*, 652, 698
détecteur de, pour CLHP, 919t, 920
Indole, 763
Inflexion, point, 342, 570
Infrarouge, rayonnement
absorption, 667
détecteurs, 700t, 707
instruments de mesure, 713-719
longueurs d'onde, 652t, 654t
sources, 686t, 690
Infrarouge, spectroscopie d'absorption, 746-754
appareils dispersifs, 713, 748
applications, 750, 753t
photomètres à filtre, 750
dosage des polluants atmosphériques, 750, 753

spectromètres à transformée de Fourier, 714, 749
Inhibiteur d'enzyme, 826, 833, 843
Injection d'échantillon
dans un analyseur automatique à flux continu, 166-167, 744-746
erreur d'échantillonnage, **993-996**
en chromatographie gazeuse, 889
en CLHP, 916
en spectroscopie à couplage inductif, 779
Instrumentale, erreur, 87
Intensité de fluorescence, relation avec la concentration, 764
Intensité d'un rayonnement, *I*, 653, 662t
Interface, 452
Interférent, 8, 847
Interférence, 8, 847
constructive, 693, 698, 716
destructive, 698, 716
élimination, 8, 11, 18, 859
en ICP-MS, 810
en spectroscopie d'émission atomique, 788, 799
de blanc ou additive, 788
spectrale, 788
ordre, **n**, 698
Interférentiel, filtre, 697
Interférogramme, 717, 749
Interféromètre, 699
de Michelson, 715
Intervalle de confiance, CI, 123-128
Inversion de population, 687
Iodate, dosage
coulométrique, 604t
par le thiosulfate, 514t
par voltampérométrie, 642
Iodate de potassium, étalon primaire pour le thiosulfate, 513, 525, **1023**
Iode,
formation,
à partir de bromate de potassium, 526, **1026**
à partir d'iodate de potassium, 513, **1023**
par coulométrie, 604t
indicateur spécifique pour, 504 (*voir aussi* Amidon)
pour localiser des analytes en chromatographie sur couche mince, 941
Iode, solutions,
préparation, stabilité et étalonnage, 525, **1021**
réactif oxydant, 515t, 525, 526t, **1021**
titrage par le thiosulfate, 512, **1023**
Iodure,
agent réducteur, 512
complexation avec, 728
complexe à transfert de charge avec le diiode, 726
dosage
argentimétrique, 411, **1029**
catalytique, 841t
complexométrique (indicateur), 407t
coulométrique, 603t, 604t
électrode à membrane cristalline pour, 553, 554t
oxydation par l'oxygène de l'air, 525, **1024**
réaction avec le fer(III), PC-12
Iodure de potassium, étalon primaire, 519
Ion commun, effet, 209
Ionisation
dans les flammes, 784, 788
dans les plasmas, 778, 780
en spectrométrie de masse atomique, 808t
en spectrométrie de masse moléculaire, 813t
Ionisation de flamme, détecteur à,
pour CFS, 938
pour CGL, 892, 892t
Ionomètre, 561
Ions complexes, étude photométrique, 741-744
Ions moléculaires, 812
Irréversibilité
en cinétique, 821, 824
en électrochimie, 451
en voltampérométrie, 624
ISFET, 554-556
Isocratique, élution, 915
Isoquinoléine, 763
Isotachophorèse, 946
Isotherme d'adsorption, 974

J

Jacquinot, avantage de, 719
Jaugée, fiole, 35, 37, 42, **988**
étalonnage, 45
Jaugée, pipette, 35, 36t, 39
étalonnage, 44
Jaune d'alizarine, zone de virage, 326t
Jaune de méthyle, zone de virage, 326t
Joint flexible, de balance, 20
Jonction électrolytique, 447, 453
Jonction liquide, potentiel, E_j, 536, 539, 543, 563, 568
Jonction *pn*, 704
Jones, colonne, 510
Joule, 653

K

Karl Fischer, méthode de dosage de l'eau, 529, 605, 631, 975
Kilogramme silicium, 62, 78
Kirchhoff, Gustav Robert, notice biographique, 474
Kjeldahl, J., méthode de dosage de l'azote des protéines, 388, **1006**
ballon de, 390

L

Laboratoire,
cahier de, règles d'utilisation, 45-46
consignes de sécurité, 46-47
Laboratoire sur puce, 168
Lacs, acidité, 227-231
Lactose, dosage enzymatique, 842t
Laiton, dosage
du cuivre, **1026**, **1032**, **1036**
du plomb, **1032**, **1044**
polarographique du zinc, **1036**
gravimétrique de l'étain, **998**
Lambda, pipette, 35, 36t
Laminaire, écoulement, 621
Lampe
à arc de mercure, source de fluorescence, 766
à arc de xénon, source de fluorescence, 686t, 766
à cathode creuse, source de raies, 687, 791, **1044**
correction du bruit de fond, 794
à décharge sans électrode, source de raies, 792
à deutérium, 686, 686t
à filament de tungstène, 686, 686t, 711
à hydrogène, 686, 686t
à infrarouge, 686t, 690
à vapeur de mercure, source de raies, 687
à vapeur métallique, source de raies, 792
de Nernst, source infrarouge, 686t, 690
tungstène/halogène, 686, 686t
Lampe chauffante, 30, 33
Lanthanides, ions, absorption de rayonnement, 724
Largeur
de bande effective d'un sélecteur de longueur d'onde, 691
de pic chromatographique, 864
des raies de spectre atomique, 775, 790
Laser, source de raies, 687-689
à colorant, 688
à diode, 689
à état solide, 688
à gaz, 688
à semi-conducteur, 689
excimer, 688
Lavage
des précipités, 30, 287
inverse des creusets filtrants, 30
Le Châtelier, principe, 203
Levich, équation, 631
Lévitation, 19
Liaison carbone-carbone, dosage, 528 (*voir aussi* Alcène, Alcyne)
Liaison carbone-hydrogène, absorption infrarouge, 753t
Liaison double ou triple,
absorption de l'infrarouge par, 753t
chromophore, 724t
Ligand, 400
d'affinité, 931
protoné, 404
Limites
de confiance, 124
de contrôle, 188
de détection, LD, 187 (*voir* Détection, limites)
Liqueur de Zimmermann-Reinhardt, **1019**
Liquides,
dans les équilibres chimiques, 204
échantillonnage, 162
évaporation, 18
pesée, 27
projections, 18
transfert quantitatif, 27, 34, 38, 40, 42
Lithium,
dosage fluorimétrique, 768t
électrode à membrane de verre pour, 549
Litre, L, 34, 63
Logarithme, A-17
caractéristique et mantisse, 115, 117, A-18
chiffres significatifs, 117
propagation des erreurs, 110t, 114, A-33
Loi d'Ohm, 579
Loi de Beer, 658-674
applications aux mélanges, 663
écarts chimiques, 669
écarts liés à l'appareillage, 671
effet de cellules mal appariées, 673
effet sur les mesures de concentration, 735
établissement, 660-662
limitations, 669

vérification, 729
Loi de distribution, 852
Loi de vitesse, 820-833
termes de concentration, 821
Loi limite, 236, 669
de Debye-Hückel, 241, 243
LOI.STUDENT, 136
LOI.STUDENT.INVERSE, 136
Longueur d'onde, λ, 651, 652
choix, 729
sélecteur, 684, 690-699
Longueur d'onde nominale, 697, 698
Longueur du trajet d'absorption, *b*, 662t
Lowry, méthode, 388
Luminophore, 769
Lumière, 651
Lumière parasite,
dans les monochromateurs, 727
influence sur les mesures d'absorbance, 673
Lunettes de protection, 46
L'vov, plate-forme de, 785

M

Macroanalyse, 154
Macrobalance, 18
Macrocycle, 401
Magnésium, dosage
complexométrique par l'EDTA, 425, **1013**
manganimétrique, 521t
par échangeur d'ions, **1047**
Majeur, constituant, 154
Maltose, dosage enzymatique, 842t
Manganèse, dosage
dans des échantillons réels, 968t
photométrique dans l'acier, **1040**
Manganèse(II),
catalyseur des oxydations par le permanganate, 519
dosage électrogravimétrique, 591t
Manganèse(III), réactif de titrage coulométrique, 604t
Manganèse(VII), 515 (*voir aussi* Permanganate de potassium)
dosage coulométrique, 604t
Manganèse, dioxyde de, effet sur les solutions de permanganate de potassium, 517
Manipulation
des objets brûlants, 34
des produits chimiques, règles, 16
Mantisse d'un logarithme, 115, 117, A-18
Marquage du matériel de laboratoire, 17
Marqueur, test immunologique, 273
Martin A. J. P., 871, 887
Masquage, 182
Masquant, agent, 182, 435, **999**
Masse
atomique, 50, 803
échelle, 803
moyenne, 803
unités, 65, 803
constante, 25, 975
distinction d'avec poids, 63
équivalente,
réactions acido-basiques, 393, A-19
réactions d'oxydoréduction, A-20
réactions de précipitation et de complexation, A-21
limites de détection, 919t
mesure, 18-25
molaire, *M*, 64
calcul, 50-52fc, 58-59fc
nominale, 803
volumique, 73
de fluides supercritiques, 936t
de solutions concentrées d'acides et de bases, 74t
Masse, action de, 203 (*voir aussi* Effet d'ion commun)
Matériau réfractaire, 976
Matériaux de référence étalons, 90, 966
Matériaux optiques, domaines de transparence spectrale, 684, 685t
Matériel de laboratoire, nettoyage et marquage, 17
Matériel jaugé,
étalonnage, 43-45
nettoyage, 38
Matrice (de l'échantillon), 8, 91, 155
effet de, 155, 179
modificateur de, 182
simulation de, 182
Maturation, 286 (*voir aussi* Mûrissement)
MAX, 96fc
Mécanisme de réaction chimique, 820
Mécanisme de Michaelis-Menten, 826
Médiane, 84
MEDIANE, 96fc
Mégabore, colonne de CGL, 898
Meinhard, nébuliseur de, 780
Meker, bec, 30
Mélange à écoulement bloqué, méthode cinétique, 833
Mélange acide nitrique/perchlorique, agent solubilisant, 979
Mélanges,
dosage séparé par méthodes cinétiques, 843
dosage spectrophotométrique, 733
séparation par échange d'ions, **1046**
voltampérogrammes, 625
Mélanges d'acides, courbes de titrage, 349-351, 354-356
Mélanges d'anions, titrage potentiométrique, 410, **1023**, **1030**
Mélanges de carbonates, dosage acido-basique, 391
Mélanges homogènes, échantillonnage, 162
Mélangeur à double corps en V, 972
Membrane de neutralisation en CLHP ionique, 926
Membrane de verre,
en pH-métrie, 543, 567
composition et structure, 544
conduction électrique, 544
potentiels, 545-549
Membrane liquide, électrode à, 549
Membrane microporeuse, senseur à gaz, 556
Ménisque, 38, 304
Mercaptans, dosage
argentimétrique, 408
coulométrique, 603t, 604t
voltampérométrique, 643
Mercure,
absorption de rayonnement électromagnétique par la vapeur, 797, PC-18
catalyseur dans la méthode de Kjeldahl, 389
cathode, en électrogravimétrie, 592
dosage catalytique, 841t
dosage par absorption atomique, 797-798
électrode indicatrice pour les mesures potentiométriques, 541, 573, 615
Mercure(I), réactif de titrage coulométrique, 603t
Mercure(II),
acétate, catalyseur d'addition du brome sur les alcènes, **1034**
chlorure, oxydation de l'étain(II), **1018**
iodure, bactéricide, 513
nitrate, dosage complexométrique par le cyanure, 407t
oxyde, étalon primaire pour acides, 383
Mesure
de la masse, 18-25
du volume, 34-43
d'un prélèvement, 40
Métaborate de lithium, fondant basique, 985, 985t
Métaux,
analyse élémentaire, 983
échantillonnage, 162
réducteurs auxiliaires, 510
Métaux transitoires, absorption de rayonnement, 724
Méthode,
absolue, 169
choix, 965
de Fajans, 413, **1010**
de Kjeldahl, 388, **1006**
de Lowry, 388
de Mohr, 413, **1010**
de plans d'expériences, 140
de Volhard, 412
de Winkler pour le dosage des mélanges carbonate/hydroxyde, 391
des additions connues, 185
comme test de fiabilité d'une méthode d'analyse, 967
en potentiométrie directe, 566
en spectroscopie d'absorption, 729-732, 795, **1040**
en voltampérométrie, 642
des additions multiples, 185
des approximations successives, 217
des moindres carrés, 171-178
des variations continues, en photométrie, 741
discontinue,165
du biuret, 388
du rapport des pentes, en photométrie, 743
du rapport molaire, en photométrie, 742
spécifique, 8
sélective, 8
test, 965
Méthodes génériques d'analyse,
à tube de combustion, pour le dosage des éléments, 298, 982
chromatographiques, 861-942, **1046** (*voir* Chromatographie)
cinétiques, 819-844
classement, 4
couplées, 816, 897, 902
d'atomisation, 774t
électroanalytiques, 4, 441-647
ampérométriques, 610, 630, **1037**
coulométriques, 578, 594-605, **1034-1036**
électrogravimétriques, 578, 588-594, **1032-1034**
par redissolution, 643-645
polarographiques, 610, 633-635, **1036**
potentiométriques, 448, 505, 535-575, **1028-1032**

potentiostatiques, 588, 590-594, 594t
voltampérométriques, 610-647, **1036-1038**
électrolytiques, sélectivité, 586
gravimétriques, 4, 280-298, **996-1000** (*voir aussi* Gravimétrie)
photométriques, **1038-1042**
spectrochimiques, 650-679 (*voir aussi* Photométrie)
absorptiométriques, 722-754, **1038-1048**
fluorimétriques, 760-769, **1042**
optiques, 655
spectroscopiques, 4, 650-679 (*voir aussi* Spectrochimie *et* Spectrophotométrie)
statistiques, 98-109, 123-149
titrimétriques, 302, 322, 390 (*voir aussi* Titrages)
argentimétriques, 408, 570, **1009-1012**
complexométriques, 400-437, 407t, **1012-1015**
iodométriques, 512, 514t, **1021-1023**
manganimétriques, 521t, **1015-1020**
traitement des interférences, 181, 847
validation, 190
voltampérométriques, 604-647
volumétriques, 4 (*voir aussi* Méthodes titrimétriques)
Méthoxyle, groupement fonctionnel, dosage gravimétrique, 297t
Méthylmercaptan, tolérance et limite de détection par infrarouge, 754t
Méthylorange, zone de virage, 326t
Micelle, 769, 950
Michaelis-Menten,
constante, 830, 830t, 833
équation, 830
mécanisme, 826
Michelson, Albert Abraham, notice biographique, 714
interféromètre de, 715
Microanalyse, 154
Microanalytique, balance, 18
Microélectrodes, en voltampérométrie, 615, 616, 645-647
Microgramme, µg, 63
Microlitre, µL, 34, 63
Micromètre, µm, 652t
Micro-ondes,
décomposition par, 979-982
longueurs d'onde, 654t
four à, 30, 981
Micropipette, 36, 36t
Microsoft® Excel, 48
Migration, 584, 619
Milliéquivalent, A-19
Milligramme, mg, 63
Millilitre, mL, 34, 63
Millimole, mmol, 65
MIN, 96fc
Minéralisation de composés organiques par voie humide, 18, 978 (*voir aussi* Méthode de Kjeldahl)
par micro-ondes sous haute pression, 980
Minéralisation de composés organiques par voie sèche, 11, 982
Mineur, constituant, 154
Miroir à secteurs, 712
Miroir, règle du reflet dans le miroir, 762
Mobilité électrophorétique, 945
Mobilité ionique, 540
Mode galvanique, 450
Modificateur de matrice, 182
Modulation de sources de rayonnement, 717, 793
Mohr, méthode, 413, **1010**
Mohr, pipette, 35, 36t
Mohr, sel de, étalon primaire, 512
Moindres carrés, méthode des, 171-178
Molarité, 68
analytique, *c*, 68, 306
d'équilibre, [ ], 69
Mole, mol, 64
Molécule, énergie totale associée, 667
Molybdène, dosage catalytique, 841t
Molybdène(III), dosage manganimétrique, 521t
Molybdène(VI),
dosage par le fer(II), 512
extraction par l'éther, 856
réduction, 510t
Monochlorure d'iode, catalyseur, 519
Monochromateur, 690, 765, 786
à prisme, 657, 693, 748
à réseau, 692
Monodenté, ligand, 401
Monoxyde de carbone, dosage, 750
Mortier à diamant Plattner, 971
MOSFET, 554
Moulin à boulets, 971
Moulin/mélangeur, 971
MOYENNE, 96fc
Moyenne, 83, 84
de la population, μ, 99
de l'échantillon, $\bar{x}$, 99
expérimentale, 123
comparaison, 134-37
Moyennes, comparaisons statistiques impliquant les, 129-137
Multicanal, spectrophotomètre, 713, PC-14
Multiplication, propagation des erreurs (*voir* Produit)
Murexide, **1046**
Mûrissement des précipités, 286, **997**

N

Nanogramme, ng, 796t
Nanolitre, nL, 63
Nanomètre, nm, 652t
α-Naphtoflavone, indicateur rédox, 515t
National Institute for Standards and Technology (NIST), fournisseur
de tampons étalons primaires, 568
d'étalons primaires et de matériaux de référence, 16, 90, 966
Natron, 382
Nébulisation, 776, 779
Nernst, couche de diffusion, 583, 621
Nernst, équation, 460
Nernst, lampe de, source infrarouge, 686t, 690
Nernst, Walther, 461
Nernstien, comportement d'une électrode indicatrice, 563
Nettoyage
du matériel jaugé, 38
et manipulation des cellules de spectroscopie, **1039**
et marquage du matériel de laboratoire, 17
Neutralisation (*voir* Réaction acido-basique, Titrage acido-basique)
capacité de neutraliser les acides, 381
^{63}Ni, émetteur β, 894
Nichrome, fil de, source infrarouge, 686t, 690
Nickel,
dosage gravimétrique dans l'acier, **999**
dosage par électrolyse potentiostatique, 594t
réducteur auxiliaire, 510
Nickel(II),
dosage
complexométrique par le cyanure, 407t
électrogravimétrique, 591t
par l'EDTA, **1047**
séparation du zinc(II) par échange d'ions, **1046**
Ninhydrine, 941
NIST (*voir National Institute for Standards and Technology*)
Nitrate,
chromophore, 724t
dépolarisant de cathode, 590
dosage
acido-basique, 390
indirect par fer(II)-dichromate, 524
par le fer(II), 512
électrode à membrane liquide pour, 552t
élimination par évaporation, 18
extraction, 856
Nitrate d'argent, solution,
préparation, **1009**
titrant ampérométrique, 630
titrant complexométrique, 407t
titrant volumétrique, 408 (*voir aussi* Méthodes argentimétriques)
Nitrate de mercure(II), titrant complexométrique, 407t
Nitrate de plomb, réactif ampérométrique, 630
Nitrile, groupement fonctionnel, absorption infrarouge, 753t
Nitrite, dosage
acido-basique, 390
électrode à membrane liquide pour, 552t
par le thiosulfate, 514t
par voltampérométrie, 642
Nitrite de sodium, agent réducteur, 295t
Nitro, groupement fonctionnel
chromophore, 724t
dosage voltampérométrique, 643
perte de, au cours de la digestion de Kjeldahl, 389
Nitro aromatique, groupement fonctionnel, dosage gravimétrique, 297t
Nitrobenzène,
dosage, 750
tolérance et limite de détection par infrarouge, 754t
Nitroso, groupement fonctionnel
chromophore, 724t
dosage voltampérométrique, 643
Niveau, ANOVA, 140
Niveau de signification *ou* niveau de risque, 124
Nivellement, 202
Noir d'ériochrome T, 425, 431, **1012**, **1046**
Noir de platine, 456
Nombre d'Avogadro, 62, 65, 78
Nombre de coordination, 401
Nombre de degrés de liberté, 103, 104
Nombre d'échantillons de laboratoire, 163
et choix de la méthode d'analyse, 964
Nombre d'onde, $\bar{\nu}$, 652
Nombre de plateaux théoriques, *N*, 870

Non faradique, courant, 635
Normalité, c_N, 306, A-19, A-22
Notation exponentielle, A-15
Nucléation, 282
Nucléides, demi-vie, 823
Nulle, comparaison, 169
Nulle, hypothèse en statistique, 129

O

Objets brûlants, manipulation, 34
Obturateur, 710, 712, 713
Occlusion,
  dans les précipités cristallins, 286, 289
  d'eau dans les solides, 973, 975
Oesper, sel de, étalon primaire, 512
Ohm, loi, 579
Ohm, unité de résistance électrique, 579
Oléfine (*voir aussi* Alcène)
  dosage ampérométrique, 630
  dosage coulométrique, 604t
  réaction avec le brome, 528, 630, **1034**
Onde électromagnétique,
  amplitude, A, 651, 652
  fréquence, ν, 652
  longueur, λ, 651, 652
  nombre d'onde $\bar{\nu}$, 652
  période, p, 652
  vitesse, v, 652
Onde polarisée plane, 651
Opérations unitaires, 15-47
Optimisation d'une colonne chromatographique, 880
Or, électrode
  indicatrice pour les mesures potentiométriques, 542, 573
  en voltampérométrie, 615, 639, 644
Ordonnée à l'origine d'une droite d'étalonnage, b, 173
  écart-type, s_b, 174
ORDONNEE.ORIGINE, 178fc
Ordre
  de diffraction, **n**, 693, 694
  de réaction, 821
  d'interférence, **n**, 698
Orthophénanthrolines, indicateurs rédox, 504 (*voir aussi* Phénanthroline-1,10)
  potentiel de virage, 503t
OSHA (*Occupational Safety and Health Administration*), 754t
Ostwald-Folin, pipette, 35, 36t
Oxalate,
  dosage catalytique, 841t
  formation homogène, 290t
  réaction avec le permanganate, 519, PC-13
Oxalate de calcium, décomposition thermique, 281, 291
Oxalate d'éthyle, source d'ions oxalate, 290t
Oxalate de sodium, étalon primaire, 519, **1016**
Oxine (*voir* Hydroxy-8-quinoléine)
Oxychlorures de sélénium et de tellure, volatilisation des, 977
Oxydant, 442
  agent solubilisant, 979
  auxiliaire, 511
  étalon, 515, 515t
  fondant, 984
  titrage direct, 511-514
  titrage par, 515-531
Oxydation, 443, 447
  des solides pendant le broyage, 970
  par l'air
    de l'ion iodure, 525, **1022**
    du fer(II), 512, **1020**
Oxyde borique, fondant acide, 985t
Oxyde d'aluminium, substrat de filtration, 28, 29, 29t
Oxyde d'arsenic(III), étalon primaire, **1021**
Oxyde de mercure(II), étalon primaire pour acides, 383
Oxyde hydraté de fer(III), précipité gélatineux, 29
Oxydes d'azote,
  élimination par l'urée, 18
  et pluies acides, 227
  formation au cours de la digestion de Kjeldahl, 389
Oxydes hydratés,
  manipulation, 29
  reprécipitation, 288
  séparation basée sur le contrôle de l'acidité, 849, 849t
Oxydoréduction, réaction, 442
  constantes d'équilibre, 204t, 482-488
  directe, 445
  équation à équilibrer, 444
  indirecte, 445
  masse équivalente pour, A-20
Oxydoréduction,
  potentiel, E, 454, 457, 460
  potentiel standard, $E°$, 457, 459t, 462, 464t, A-12
  titrage
    ampérométrique, 630
    coulométrique, 599-605
    courbes, 488-502
    électrodes indicatrices, 540-560
    indicateurs, 502, 503t, 515t
    potentiométrique, 505, 573
Oxygène,
  dosage élémentaire, 982
  dosage par le thiosulfate, 514t
  dosage par senseur voltampérométrique (de Clark), 559, 628
  mesure dans le sang, 559
  vague voltampérométrique, 626
Ozone, dosage par le thiosulfate, 514t

P

Paires critiques, en chromatographie gazeuse ultrarapide, 907
Palladium, électrode indicatrice pour les mesures potentiométriques, 542, 573
Papier, chromatographie sur, 942
Papier cristal, 22
Papier filtre, 29, 29t, 31, **999**
  calcination, 33
PAR, 181
Parallaxe, erreur de, 39
Paroi d'accumulation, FFF, 952
Partage, coefficient de, 204t, 853, 865
Pâte dentifrice, dosage du fluor, **1032**
Pathfinder, vaisseau spatial, 1
Pénicilline, dosage enzymatique, 842t
Pentadenté, ligand, 401
Pentane, phase mobile en CFS, 938
PENTE, 178fc
Pente d'une droite d'étalonnage, m, 173
  écart-type, s_m, 174
Pentoxyde de phosphore, desséchant, 25
Peptides, 827
Peptisation de colloïdes, 285
Perchlorate,
  dosage par le fer(II), 512
  électrode à membrane liquide pour, 552t
Perchlorate de magnésium anhydre, desséchant, 25
Periodate, dosage du manganèse, **1040**
Periodate, dosage par le thiosulfate, 514t
Période, ou durée de vie, τ, 823
Période d'une onde, 652
Péristaltique, pompe, 745
Permanganate, 515
  dosage indirect par fer(II)-dichromate, 524
  point de fin de titrage, 516
  réaction avec l'oxalate, 519, PC-13
  spectre d'absorption, 664
  titrages par, 515-523, 521t, **1015-1020**
Permanganate de potassium,
  oxydant étalon, 515t, 521t
  solution, préparation, stabilité, 519
  étalonnage, 519, **1015**
Perméation de gel, 914t, 928 (*voir* Chromatographie d'exclusion)
Peroxyde,
  dosage voltampérométrique, 643
  organique, titrage,
    indirect par fer(II)-dichromate, 524
    par le fer(II), 512
    par le thiosulfate, 514t
  propriétés oxydantes, 511, 984
Peroxyde de benzoyle, 189
Peroxyde de sodium,
  fondant oxydant basique, 985t
  oxydant auxiliaire, 511
  pour séparer les cations, 849t
Peroxyde d'hydrogène, 629
  catalyseur dans la méthode de Kjeldahl, 389
  dosage manganimétrique, 521t
  oxydant auxiliaire, 511, 979
  réactif complexant, 728
Persulfate d'ammonium, oxydant auxiliaire, 511, **1040**
Pervaporation, 852
Pesée,
  à l'aide d'une balance monoplateau, 22
  de solides hygroscopiques, 27
  de liquides, 27
  effet de la température, 24, 973
  erreurs, 22-25
  par différence, 27, PC-19, PC-20
Pèse-filtre, 25
pH, 72
  calculs pour des solutions contenant
    des acides ou des bases faibles, 213-219
    des acides ou des bases forts, 207, 317
    des acides ou des bases polyfonctionnels, 352-360
    des amphotères, 356-360
    des couples acido-basiques conjugués, 219-232 (*voir aussi* Solutions tampons)
    des mélanges d'acides ou de bases, 349-351, 354-356
  contrôle, 219 (*voir aussi* Solutions tampons)
  définition opérationnelle, 568
  effet sur
    l'extraction des chélates métalliques, 414, 427, 856

l'oxydation de l'iode, **1022**
la composition des solutions d'EDTA, 415, 419
la réaction de l'iode avec le thiosulfate, 512
la solubilité des précipités, 260
la stabilité des solutions de thiosulfate, 513
la taille particulaire des précipités, 283
le potentiel du point d'équivalence, 491
les titrages par l'EDTA, 426
erreur, 567
spectrophotométrique, **1041**
les voltampérogrammes, 642
mesure
avec une électrode de verre, 542-549, 567
mesure dans le sang, 559
séparations basées sur le contrôle, 268, 849, 849t
pH-mètre, 561
Phase greffée pour CLHP, 921
Phase mobile en chromatographie, 861
terme de diffusion longitudinale, B/u, 874
termes de transfert de masse, $C_S u$ et $C_M u$, 875
vitesse linéaire, 866, 872, 873t
Phase solide,
pour extraction, 856
pour microextraction, 857
Phase pseudostationnaire en chromatographie capillaire électrocinétique micellaire, 951
Phase stationnaire en chromatographie, 861
greffée,
en CGL, 901
en CLHP de partage, 922
liquide, en CGL, 899, 900t
réticulée, en CGL, 901
Phénanthroline-1,10, 503t, **1039** (*voir aussi les complexes avec le fer(II)*)
agent chélatant, 728
Phénol, dosage
ampérométrique, 630
coulométrique, 604t
par le brome, 526
Phénol,
complexe avec le fer(III) par transfert de charge, 725
dosage enzymatique, 842t
fluorescence par, 764t
Phénolate, fluorescence par, 764t
Phénolphtaléine, 305, 324
préparation de solutions, **1001**
zone de virage, 326t, 330, 335, 336, 392, PC-9
Phénosafranine, potentiel de virage, 503t
Phénylalanine, 372
Phényle, groupement fonctionnel
absorption infrarouge, 753t
chromophore, 724t
Phosphate, 185
dosage par injection dans un flux continu, **993**
formation homogène, 290t
Phosphate organique, dosage gravimétrique, 297t
Phosphate de triméthyle, source d'ions phosphate, 290t
Phosphore, dosage
élémentaire acido-basique, 390t, 983
dans des échantillons réels, 968t
Phosphorescence, 656, 678, 760, 769
Photoconduction, 704
Photocourant, 702
Photodécomposition
de solutions de permanganate, 517
du chlorure d'argent, **997**, **1010**
Photodiode au silicium, 700t, 704
Photoélectron, 702
Photoionisation, détecteur de,
pour CGL, 892t, 896
pour CLHP, 919t
Photoluminescence, 656
Photomètre, 710
en absorption atomique, 793
en spectroscopie infrarouge, 750, 751
pour CLHP, 919
Photométrie de flamme, 774t (*voir aussi* Spectroscopie d'émission de flamme)
Photométrique, analyse
automatique, 746
du fer dans l'eau, **1039**
du manganèse dans l'acier, **1040**
étalonnage, 710
filtres pour, 699
infrarouge, 746-754
Photon, 651, 653
Pic, en analyse par injection dans un flux continu, 166, 745
Pic aberrant en spectroscopie d'absorption, 727
Pic chromatographique,
aire, pour l'analyse quantitative, 905, **1049**
élargissement, 864, 868, 874-877
front diffus, 869
hauteur, pour l'analyse quantitative, 905
largeur, W, 871
séparation, 864
traînée, 869
Pic de base, en spectrométrie de masse moléculaire, 812
Picogramme, pg, 796, 892t, 919t
Piégeage mécanique, 286, 289
Pile, 450
à combustible, 469
de Daniell, 451, PC-11
Pipette, 35, 36t, **989**
automatique, 36, 37
d'Eppendorf, 35, 36t
étalonnage, 44, 96fc, **990**
graduée, 36
jaugée, 35, 39
nettoyage, 40
utilisation, 40
Pixel, 706
Plan focal, 690, 691
Planck, Max, notice biographique, 678
constante, 653
Plaques de chromatographie planaire, 940
Plasma, 778
sources à couplage inductif ICP, 774t, 778-780
pour spectrométrie de masse atomique, 808, 808t
sources à courant continu DCP, 774t, 780-781
Plate-forme de L'vov, 785
Plateau de balance, 18
arrêt, 21
Plateaux théoriques, nombre de, 870
estimation à partir d'un chromatogramme, 871
Platine,
attaque par le chlorure, **1034**
creuset, 28
électrode
indicatrice pour les mesures potentiométriques, 542, 573
pour l'analyse gravimétrique, 588, 591t, **1033**
pour les dosages coulométriques, 596, 600
voltampérométrique, 612, 615, 628, 630, 636, 639, 644, 645, 646
noir de, 456
Plattner, mortier à diamant, 971
Plomb,
accumulateur, 586
batterie, 586
dosage
ampérométrique, 630, **1037**
coulométrique, 603t
dans le laiton, **1032**, **1044**
électrogravimétrique, 591t, **1032**
manganimétrique, 521t
par absorption atomique, **1044**
par électrolyse potentiostatique, 594t
électrode indicatrice, 541
réducteur auxiliaire, 510
Plomb(II),
électrode à membrane cristalline pour, 553, 554t
réactif précipitant, 630
Pluies acides, 227-231, 381
pOH, 72, 317
Poids, distinction d'avec masse, 63
Poids constant, 25, 30, 975
Poignée de remplissage de cellule de feuille de calcul, 49
utilisation, 55fc, 56fc
Point d'équivalence, 303
relations stœchiométriques, 328, 330, 333, 338, 343, 364, 366, 409, 424, 429, 490, 493, 495fc, 496
Point de fin de titrage, 171, 303, 304
détection
à l'aide d'indicateurs, 303, PC-8, PC-9
ampérométrique, 630
argentimétrique, 412
coulométrique, 599, **1034**
graphique, 342
iodométrique, 512
photométrique, 739
potentiométrique, 505, 570, **1029**
effet de la concentration, 329
réaction de Karl Fischer, 532
Point d'inflexion, 342, 570
Point isoélectrique des acides aminés, 372
Pointeur de la souris, 49
Point zéro de la mesure de la tension, 581
Poire à pipeter, 40
Polarisation
de cellules électrochimiques, 579, 581-586, 589, 599
polarisation cinétique ou d'activation, 585
polarisation de concentration, 582
de concentration en voltampérométrie, 610
d'une diode semi-conductrice, 704
Polarisation d'un rayonnement électromagnétique, 651, 794
Polarité du courant, 448, 450, 451
Polarité des composés, effet sur la
CG, 900
CLHP, 914t, 923
Polarogramme, 633
Polarographie, 610, 633-635, **1036**
à tension carrée, 611
impulsionnelle différentielle, 611
Polluants atmosphériques,
dosage par spectroscopie infrarouge, 750, 753
tolérances et limites de détection, 754t
Polychromateur, 690, 691, 786

Polychromatique, rayonnement, effet sur la loi de Beer, 671
Polyéthylène glycol, phase stationnaire en CGL, 901, 900t
Polymère, support en CLHP, 918, 927
Polysiloxanes, phase stationnaire
  en CGL, 900, 900t
  en CFS, 938
Pompage, 688, 916
Pompage différentiel, 809
Pompe
  alternative pour CLHP, 916
  péristaltique, 745
Pont ionique, 447 (*voir aussi* Jonction électrolytique)
Population de données, 98
  écart-type, σ, 99, 124
  moyenne, μ, 99
Porcelaine,
  creuset, 28
  moyen de filtration, 24, 29, 29t, **997**
Porteur majoritaire de charges dans les semi-conducteurs, 704
Position d'équilibre, 202
Potassium,
  dosage
    dans des échantillons réels, 968t
    gravimétrique, 296
    manganimétrique, 521t
    par spectroscopie par émission de flamme, **1045**
  électrode à membrane de verre pour, 549
  électrode à membrane liquide pour, 552t
  mesure dans le sang, 559
Potentiel
  absolu, 448
    impossibilité de mesure, 456
  cathodique, variation au cours de l'électrolyse, 590
  conditionnel, 468, A-12
    d'électrodes de référence, 538t
  dans les membranes de verre, 545-549
  d'asymétrie, en électrochimie, 547, 563
  de cellule, 473-482
    effet du courant, 579-586
    en potentiométrie directe, 563
    mesure, 560-562
    standard, 454
de charge nulle, 635
de commutation, 636
de demi-cellule, 457
de demi-vague, $E_{1/2}$, 618, 623, 624, 625, 640, 642, 645
de jonction liquide, E_j, 452, 536, 539, 543, 545
    effet sur les mesures potentiométriques directes, 563, 568
d'électrode (*voir* Potentiel d'oxydoréduction)
d'électrode standard (*voir* Potentiel d'oxydoréduction standard)
de l'électrode de verre, 547
de membrane, E_m, 542-549
de virage d'indicateurs rédox généraux, 503t
détermination de constantes d'équilibre à partir de mesure de, 482-488, 573-575
domaines utiles, 616
d'oxydoréduction, E, 454, 457, 460
  calcul, 473-505
  convention de signe, 454, 459, 464
  effet des activités des électrolytes, 467
  effet des réactifs complexants et précipitants, 465
  mesure, 457-459, 480-482, 560-562
d'oxydoréduction standard, $E°$, 455, 457, 459t, 462, 464t, A-12
  calcul des constantes d'équilibre, 482-488
  détermination expérimentale, 480
  du brome, 466
  et vitesse de réaction, 502
du système, $E_{système}$, 489
formel (*voir* Potentiel conditionnel)
mesure, 560-562
ohmique (*voir* Chute ohmique)
pic, en polarographie impulsionnelle différentielle, 640
programmation, 611
rédox (*voir* Potentiel d'oxydoréduction)
rédox standard (*voir* Potentiel d'oxydoréduction standard)
relatif, 448
  thermodynamique, 473-480
  variations au cours de l'utilisation des cellules électrochimiques, 579-586, 590
Potentiomètre diviseur, 592
Potentiométrie, 535-575, **1028-1032** (*voir aussi* Méthodes potentiométriques, Titrages potentiométriques)
  activité, 565
  en argentimétrie, 409
  erreur, 564
  méthode des additions connues, 566
Potentiostat, 588, 592, 597, 614
Potentiostatique,
  coulométrie, 596-598
  électrogravimétrie, 590-594
Pourcentage,
  calcul, 59-60fc
  en masse par volume, *m/v*, 71
  massique, *m/m*, 71
  volumique, *v/v*, 71
Pourpre de bromocrésol, zone de virage, 326t
Pourpre de crésol, zone de virage, 326t
Poussée d'Archimède, 22, 43, 44t
Pouvoir tampon, β, 225
ppb, unité de concentration, 71, 155
ppm, unité de concentration, 71, 84, 155
Précipitants, réactifs, 281, 290t, 294t
Précipitation,
  effet sur les potentiels d'électrode, 465, 541
  électrolytique, 851
  homogène, 289, 850
  mélange d'anions titré par, 410
  méthodes analytiques basées sur, 280-291 (*voir aussi* Méthodes gravimétriques)
  séparation par, 268-272, 848-852, 849t
  titrage, 407-41, **1009**
    ampérométrique, 630, **1037**
    coulométrique, 602
    indicateurs, 412, **1010**
    photométrique, 740
    potentiométrique, 409, 570, **1028**
Précipités, 280-291 (*voir aussi* Colloïdes)
  calcination, 290
  colloïdaux, 282, 283-286
    coagulation, 283
    peptisation, 285
  coprécipitation sur, 286-289
  cristallins, 282, 286
  décantation, 30
  filtrabilité, 281
  formation, 281
  gélatineux, filtration et lavage, 29, 31
  lavage, 30, 287
  manipulation, 30-34
  mécanisme de formation, 282
  mûrissement, 286, **997**
  propriétés physiques, 281, 589
  pureté, 289
  recristallisation, 286
  séchage, 30, 33, 290
  solubilité dans l'eau, 208
  taille particulaire, 283
  transfert, 32-33
Précision, 84, 100, 986
  évaluation comparative de la, 104, 108, 138-140
Préfixes pour unités SI, 63t
Préjugé, 89
Prélèvement, mesure, 40
Préoxydant, 510
Préréducteur, 510
Présentation des résultats, 115-119, 190
Pression, effet
  sur la CFS, 937
  sur la digestion des échantillons, 980
  sur la largeur des raies de spectre atomique, 775, 790
  sur l'équilibre chimique, 202
Pression critique, 936t
Principe de Le Châtelier, 203
Prises, 7, 84
Prisme, monochromateur à, 657, 693, 748
Produit de solubilité, K_s, 204t, 208, A-6
  calculs basés sur, 207-211
  en termes de concentrations, K'_s, 239
Produit ionique de l'eau, K_e, 204t, 205, 327
Produits,
  chiffres significatifs, 116
  propagation des erreurs, 111, 110t, A-31
Produits chimiques,
  pureté, 16
  règles de manipulation, 16
Profils de concentration en électrolyse, 619-623
Programmation
  de solvant, en chromatographie, 883
  de température, en chromatographie, 883, 891
  en potentiel, 611
Projections de liquides, 18
Propagation des erreurs dans les opérations algébriques, 110t, A-29
  exponentielles, 112, A-32
  logarithmes, 114, A-33
  produits et quotients, 111, A-31
  sommes et différences, 110, A-30
Propipette®, 40
Propylbenzène, fluorescence par, 764t
Protecteur, agent, en émission atomique, 789
Protéines, 827
  du sérum, dosage total, 388
  relargage, 851
  séparation, 948
  teneur en azote, 388
Protocoles analytiques, **986-1050**
Protoxyde d'azote,
  comburant en spectroscopie atomique, 780, 783, 783t
  fluide supercritique, 936t
Pseudo-constante d'équilibre, 830

Pseudo-ordre de réaction, 822, 824, 830
Puissance rayonnante, *P*, 653, 658, 662t, 764
Puits de potentiel, 706
Pulvérisation cathodique, 792
Pureté des produits chimiques, 16
Pyrène, 768
  séparation du biphényle par chromatographie, 939
4-(2-pyridylazo) résorcinol, 181
Pyridine, 763
  dosage, 750
  réactif sans, pour la méthode de Karl Fischer, 530
  résistance à l'attaque de la méthode de Kjeldahl, 389
  tolérance et limite de détection par infrarouge, 754t
Pyrosulfate de potassium, fondant acide, 985, 985t
Pyrrole, 763

Q

Qualité,
  étalon primaire, 16
  « pour analyse », 16
Quantité d'électricité, *Q*, 595
  mesure, 645
Quantum, 651
Quartz,
  creuset, 29
  propriétés optiques, 685t
Quinine, dosage fluorimétrique, **1043**
Quinoléine, 763
Quotients,
  chiffres significatifs, 116
  propagation des erreurs, 111, 110t, A-31

R

Racloir, 31
Raies
  atomiques, 665, 674, 774
    sodium, 666
  de Frauenhofer, 657
  de résonance, 678, 774
  de spectre atomique, largeur, 775, 790
  sources de, 674, 791
Rapport acide/base, **1003**
Rapport de volumes solution-diluant, 72
Rapport des pentes, méthode du, 743
Rapport masse/charge *(m/z)*, 802
Rapport molaire, méthode du, 742
Rapport signal/bruit, 700
Rapport stœchiométrique, 76
Rayonnement γ, longueurs d'onde, 654t
Rayonnement électromagnétique
  absorption, 658
  détecteurs, 699-708, 700t
  du corps noir, 677
  émission, 674, 774
  filtres, 696-699, 711
  intensité énergétique, *I*, 653
  longueurs d'onde, 654t
  monochromatique, 658
  parasite, 673
  polychromatique, et loi de Beer, 671
  puissance, *P*, 653
  sources, 685-690
  spectre, 654
  vitesse, 652
Rayons γ, longueurs d'onde, 654t
Rayons X, longueurs d'onde, 652t, 654t
Réactifs, 16
  acido-basiques, préparation et étalonnage, 322-326, 382-387, **1001-1003**
  ampérométriques, 630
  à usage particulier, 16
  de Karl Fischer, 529, 605, 975
  de Zimmermann-Reinhardt, **1019**
  inorganiques
    dosage par méthodes catalytiques, 841, 841t
    pour les analyses gravimétriques, 294t
    pour les analyses spectrophotométriques, 728
    pour les séparations analytiques, 850
    pour les titrages complexométriques, 407t
  organiques
    complexants, 413
    dosage par méthodes catalytiques, 841, 842t
    pour les analyses gravimétriques, 295
    pour les analyses spectrophotométriques, 728
    pour les séparations analytiques, 850
  pour séparations analytiques, 850 (*voir aussi* Hydroxydes, Sulfures)
  précipitants, 290t, 294t, 295
  rédox auxiliaires, 509
  sélectifs, 8, 281
  spécifiques, 8, 281
Réaction (*voir aussi l'entrée spécifique propre au type de réaction et aux réactifs*)
  acido-basique, 320
  anodique, 447
  catalysée (enzymatique), 826-833
    cas d'équilibre, 832
    valeur limite de la vitesse réactionnelle, 832
  cathodique, 446
  d'addition du brome, 528, **1034**
  d'estérification des groupements hydroxyle, 394
  de pseudo-ordre, 822, 824, 830
  de saponification des esters, 394
  de substitution du brome, 526
  d'ordre 0, 830
  d'ordre 1, 821
  d'ordre 2, 824
  d'oxydoréduction, 442
  indicatrice, en cinétique, 841t
  inverse, en cinétique, 825, 829
  irréversible, courant, 624
  rapide, 833
  réversible, courant, 624
Recherche bibliographique, 964, A-1
Recherche sur Internet (*voir* SUR LE WEB *à la fin de la plupart des chapitres*)
  Analyseurs spectrophotométriques, 844
  Articles classiques, 247
  Chromatographie gazeuse, appareillage, 909
  Chromatographie liquide en phase inverse, 883
  Comportement acido-basique, 345
  Debye et Hückel, théorie des solutions d'électrolytes, 247
  DOI (*digital object identifier*), 298
  Données statistiques du *NIST*, 119
  EDTA, solutions, 437
  Electrochemical Society, 505
Électrolyse et coulométrie, appareillage, 605
Électrophorèse capillaire avec détection par spectrométrie de masse, 957
Eutrophisation du lac Champlain, 395
Fabricants de monochromateurs, 719
Filtre interne, effets de, en fluorescence, 770
Formats de fichiers reconnus par Excel, 61
LC-GC magazine : appareillage CL-SM, 933
Loi de Beer, 679
Méthode des additions connues, 191
Nombre d'Avogadro, 78
Piles à combustible, 469
Plasma à couplage inductif (ICP), effets de matrice, 799
Pluie acide, 232
Propriétés chimiques et toxicité, *MSDS (Material Safety Data Sheet)*, 531, 1050
SIDA et VIH, 276
  Spectres IR, 754
  Spectrométrie de masse à distance de vol *(DOF)*, 817
  Statistiques d'un ouvrage en ligne, 149
  Statistiques pour les écrivains, 91
  Titrage, 318
  Titrateurs potentiométriques, 575
  Virtual Titrator, 377
  Voltampérométrie par redissolution anodique, appareillage, 647
Redissolution, méthodes électroanalytiques, 643-645
Rédox (*voir* Oxydoréduction)
Rédox, couple, 445
Réducteur, 442
  auxiliaire, 510
  de Jones, 510
  en analyse gravimétrique, 295
  étalon, 511
  titrage direct, 515-531
  titrage par, 511-514
Réduction, 443, 446
Référence absolue, dans une feuille de calcul, 59-60fc
Référence relative, dans une feuille de calcul, 54-57fc
Référence, électrode (*voir* Électrode de référence)
Réflexion, pertes de lumière à l'interface verre-air, 659, 709
Réfractaire, 976
Réfraction, indice, *n*, 652, 698
Régime d'électrolyse, 451
Régime potentiostatique, 590-594
Régions du spectre électromagnétique, 652t, 654t
Règles de manipulation des produits chimiques, 16
Régression, analyse de, 172, 906fc
Régression linéaire multiple, 181
Relaxation des états excités
  non rayonnante, 678, 761, 766
  par fluorescence, 679, 761
Remplissage des colonnes chromatographiques
  effet sur l'efficacité de la colonne, 873t, 912
  en chromatographie d'exclusion, 927
Rendement du courant en coulométrie, 596
Rendement quantique, en fluorescence moléculaire, 763
Reprécipitation, 288, **1017**
Réponse, ANOVA, 140
Réseau à transmission, 695

Réseau maître, 692, 695
gravure, 692
réplique, 692, 695
Réseau réfléchissant, 690, 695, 711, 713
à échelette, 692, 787
concave, 693
holographique, 695, 696
Résidu des points d'un graphique, 173, 177
Résine échangeuse d'ions, 552, 858
équilibre dans, 858
préparation des colonnes, **1046**
séparation d'ions par, 849t, 857-861, 918, 925, **1046**
Résistance, effet sur les cellules électrochimiques, 579 (*voir aussi* Chute ohmique)
Résolution
d'une colonne chromatographique, 877-883
d'un monochromateur, 719
d'un spectromètre, 665
Résonance, en fluorescence moléculaire, 678
Résonance magnétique nucléaire, RMN, 654t, 896
Résonance paramagnétique électronique, RPE, 654t
Résultats, présentation, 115-119, 190
sur base de l'échantillon sec, 975
Résumés des feuilles de calcul
ANOVA, 145
Catalyse enzymatique, 833
Chromatographie, 883
Chromatographie capillaire électrocinétique micellaire, 952
Chromatogrammes qui se chevauchent, 932
Coefficient d'absorption molaire, 663
Dosage photométrique de mélanges d'analytes, 735
Écart-type, 106
Écart-type, moyenne, etc, 106
Écart-type groupé, 108
Électrophorèse capillaire, 949
Équilibres chimiques, 219
Équilibres multiples, résolution, 268
Erreurs sur les mesures spectrophotométriques, 739
Feuille de calcul, 184
Force ionique, 246
Intervalles de confiance, 126
Lumière parasite, 674
Matrices et déterminants, 294
Méthode des additions multiples, 186, 732
Méthode des variations continues, 744
Moindres carrés, 178, 840
Moyenne et écarts à la moyenne, 85
Point de fin de titrage potentiométrique, 344
Polarographie, 635
Potentiels d'électrode, 469, 480
Potentiels de cellule et constantes d'équilibre rédox, 488
Réactions d'ordre 1 et 2, 826
Solveur d'Excel, 246, 268
Test *F*, 140
Test *t*, 136
Test *t* couplé, 137
Titrage acido-basique, 331, 337, 369, 370, 372
Titrage ampérométrique, 633
Titrage complexométrique, 407
Titrage coulométrique, 598, 605
Titrage de précipitation, 318, 413
Titrage par l'EDTA, 426
Titrage rédox, 502
Titrages spectrophotométriques, 741
Valeurs de α et constantes de formation conditionnelles, 406
Valeurs de α pour l'EDTA, 425
Valeurs de α pour les acides et bases polyfonctionnels, 377
Valeurs de α pour les complexes métalliques, 404
Valeurs de α pour les titrages rédox, 502
Vitesse de réaction, 840
Rétention, facteur de, en chromatographie, *k*, 867, 873t, 878, 880, 937
Rétention, temps de, en chromatographie, t_R, 865, 878, 902
Réticule, 22
Révélation des plaques de chromatographie planaire, 941
Réversibilité
électrochimique, 451
voltampérométrique, 624
Rhéostat, 589
Rigidité structurale, effet sur la fluorescence moléculaire, 763
Risque, niveau de, 124
Robinet de verre d'une burette, 37
graissage, 40
Robot de laboratoire, 165
Rotations moléculaires, 667, 723, 747
Rouge d'alizarine R, réactif fluorimétrique, 766, 768t
Rouge de bromopyrogallol, **1046**
Rouge de méthyle, zone de virage, 326t
Rouge de phénol, zone de virage, 326t
Rowland, Henry A., notice biographique, 695
Rubidium, électrode à membrane de verre pour, 549

S

Sang,
dosage coulométrique du chlorure, 603
dosage potentiométrique de gaz et électrolytes, 558
Saponification des esters, 394
Saturation, méthode, 182
Schöniger, appareil à combustion, 983
Schwarzenbach G., 414
Séchage
des solides à poids constant, 25, 30, 975
des précipités, 290
du matériel de laboratoire, 17
Sécurité au laboratoire, consignes, 46-47
Ségrégation des solides, 972
Sel, 198
de Mohr, étalon primaire, 512
d'Oesper, étalon primaire, 512
dosage acido-basique, 395
effet de, 239
Sélecteur de longueur d'onde, 684, 690-699
Sélectivité, 8
coefficient, pour les électrodes à membrane, $k_{H,B}$, 548
des méthodes cinétiques, 819
des méthodes électrolytiques, 586
des méthodes optiques, 727
des réactifs gravimétriques, 281
Sélénite, dosage par voltampérométrie, 642
Sélénium,
antioxydant, 523
catalyseur dans la méthode de Kjeldahl, 389
Semi-conducteur, 615
de type *n* ou *p*, 554, 704
Semi-microanalyse, 154
Semi-microanalytique, balance, 18
Senseur
à enzyme immobilisée, 629
à gaz, à membrane microporeuse, 556-560
à glucose, 629
à oxygène de Clark, 559, 628
ampérométique, 627
voltampérométrique, 627
Sensibilité
analytique, 187
de l'œil aux couleurs des indicateurs, 325
des détecteurs de CG, 892
des électrodes à membrane liquide, 552t
des ISFET, 554
des mesures de fluorescence, 766, 768t
des méthodes cinétiques, 841t
des méthodes d'absorption à transfert de charge, 725
des méthodes optiques, 727
des méthodes voltampérométriques, 640, 642
des spectromètres à transformée de Fourier pour l'infrarouge (FTIR), 749
des titrages gravimétriques, 315
des voltampérogrammes de redissolution anodique, 645
Séparation analytique, 181, 746, 847, 849t (*voir aussi l'analyte, le réactif et la méthode*)
par cathode de mercure, 592, 851
par chromatographie, 861
par échange d'ions, 857
par électrolyse, 588
par électrodéposition, 587, 594
par les sulfures, 269, 850
par précipitation sélective, 268-272, 848-852
Séparation,
agent de, en chromatographie chirale, 931
facteur de, en chromatographie, *k*, 868, 878, 881
Séparation des espèces moléculaires, 1008
Séparation des petits ions, 946
Séquestrant, agent, 418
Sérine, 827
Sérologique, pipette, 35, 36t
Serre, effet de, 200
Sigmoïdale, courbe de titrage, 316, 618
Signal/bruit, rapport, 700
Signal, traitement, 684, 708
Signal d'excitation, en voltampérométrie, 611
Signification, niveau de, 124
Silicate,
décomposition, 984, 985t, **1017**
dosage, 969
Silice,
colonnes capillaires pour CGL, 897, 899t
colonnes capillaires pour CFS, 938
propriétés optiques, 685t
support en CLHP, 918, 921, 924, 927
Silicium, volatilisation du tétrafluorure, 979
Siloxanes, phase stationnaire en chromatographie, 900t, 921
Simple faisceau, spectrophotomètre, 710
Simulation de matrice, 182
Singulet spectral, 769
Sodium,

diagramme des niveaux énergétiques, 666, 676, 775
raies atomiques, 775
vapeur, spectre d'absorption, 775
Sodium,
dosage
manganimétrique, 521t
par spectroscopie par émission de flamme, **1045**
électrode à membrane de verre pour, 549
mesure dans le sang, 559
Sojourner, sonde spatiale, 1
Solides,
dans les équilibres chimiques, 204, 208
échantillonnage, 162
humidité dans, 972-975
hygroscopique, conservation, 27
pesée, 25, 27
transfert quantitatif, 27, 30, 32
Solubilité des précipités dans l'eau, 207
calcul, 208
effet
d'agents complexants, 264-268
d'autres équilibres, 256-268
de la concentration en électrolyte, 235
de solutés non dissociés, 263
d'un ion commun, 209
du pH, 260
hydroxydes métalliques, 257
séparation basée sur, 268-272, 848-852
Soluté, déplacement dans une colonne chromatographique, 865-868
Solution, concentration, 67-73
Solution aqueuse
chimie, 197-232
densité, 74t
diluée, coefficient de dilatation, 34
Solution étalon, 303, 305, A-27 (*voir aussi les types de réaction et les réactifs*)
acide, préparation, 382
basique, préparation, 385
préparation de solutions exemptes de carbonate, **1002**
calcul de la normalité, A-19
nitrate d'argent, **1009**
Solution mère, 286, **997**
Solution tampon, 219-232, 360
calcul du pH, 219-222
contenant des acides polyfonctionnels, 354
définition opérationnelle du pH basée sur, 568
détermination spectrophotométrique du pH, **1041**
effet de la dilution, 223
effet de l'addition d'acides ou de bases, 223
étalons du NIST, 568
pouvoir tampon, 225
préparation, 226
propriétés, 222
valeurs de α en fonction du pH, 341
Solutions, règles de manipulation, 16
Solvant
acide ou basique, 198
amphiprotique, 200
dans les équilibres chimiques, 204
discriminant, 201
effet sur la chromatographie, 883
effet sur la fluorescence moléculaire, 763
effet sur la spectroscopie atomique, 789
en spectroscopie ultraviolet-visible, 726, 726t
nivellement par, 201
non aqueux, effet sur le comportement du soluté, 201
pour CLHP, 915
pour voltampérométrie organique, 643
SOLVEUR d'Excel, 219, 246, 256, 268, 833, 932
SOMME.CARRES.ECARTS, 108
Somme,
chiffres significatifs, 116
des carrés, ANOVA, 142
propagation des erreurs, 111, 110t, A-30
Soufre, analyse élémentaire, 390, 390t, 982, 983
Source de courant
en coulométrie, 600 (*voir aussi* Ampérostat)
en électrogravimétrie, 588 (*voir aussi* Potentiostat)
pour cathode creuse, 793
pour sources de lumière, 685
Source de rayonnement, 684
à plasma, en émission atomique, 777-781
à spectre continu, 685, 686, 686t
correction du bruit de fond, 794
à spectre de raies, 685, 687, 791
effet des fluctuations, 736t, 738
Source d'ionisation
en spectrométrie de masse atomique, 808, 808t
en spectrométrie de masse moléculaire, 813, 813t
Soustraction, propagation des erreurs (*voir* Différence)
Spécificité
de la spectroscopie infrarouge, 753
des enzymes, 827
des membranes de verre, 542
des réactifs, 8
des réactifs gravimétriques, 281
en chromatographie d'affinité, 931
Spectre, 655
continu, 674, 677, 685
de bandes, 613, 674, 677, 722, 784
de la lumière banche, PC-16
de masse, 802,
atomique, 810
moléculaire, 812
de raies, 665, 674, 783
du soleil, 657, PC-17
électromagnétique, régions, 654t, PC-21
visible, 654t, 665
Spectre d'absorption, 664-669
appareils de mesure, 710-713, 748-750, 791-799
applications qualitatives, 725
atomique, 665, 774, 783
de complexes à transfert de charge, 725
de composés organiques, 723
de flammes, 783
de métaux transitoires, 725
de terres rares, 725
effet de la largeur de la bande passante, 726
effet du rayonnement diffusé aux longueurs d'onde extrêmes, 727
infrarouge du *n*-butanal, 748
moléculaire, 611-613
pics aberrants, 727
ultraviolet/visible, 613, 722
Spectre d'émission, 674-679
atomique, 774
de flammes, 674, 783
influence de la température, 783t
de quelques éléments, PC-16
du soleil, PC-17
Spectre d'excitation, 762
Spectre de fluorescence (*voir* Fluorescence)
Spectrofluorimètre, 765
Spectrographe, 690, 786
Spectromètre, 1, 710
à lecture directe, 787
à particules alpha et à rayons X (APXS), 1
à transformée de Fourier pour l'infrarouge (FTIR), 714-719, 749
de masse, 804-808, 895
composantes, 804
séquentiel, 787
simultané, 787
Spectrométrie atomique, 773-799
Spectrométrie d'absorption, terminologie, 662t
Spectrométrie d'absorption atomique, 790-799
Spectrométrie d'émission atomique, 786-790
Spectrométrie de fluorescence atomique, 799
Spectrométrie de masse, 280, 773, 802-817
à étincelle, 774t, 808t, 809
à décharge luminescente, 808t, 809
à plasma à couplage inductif ICP, 774t, 808t, 808
analyseurs de masse, 805-807, 805t
à secteur magnétique, 805t, 806
à temps de vol, 805t, 807
quadripolaires, 805t, 806
résolution, 805
atomique, 808-811
interférences, 810
sources d'ionisation, 808t
détecteurs, 895-897
pour CLHP, 919t, 920
moléculaire, 811-817
appareillage, 814
analyseur, 814
en tandem (MS-MS), 814
sources d'ionisation, 813t
rapport masse/charge (m/z), 804
transducteurs, 807-808
Spectrophotomètre, 12, 710-719, PC-14
à double faisceau, 711
à simple faisceau, 710
multicanal, 713
pour absorption atomique, 793
pour CLHP, 919
pour infrarouge, 713-719, 748-750
pour ultraviolet/visible, 710-713
Spectronic 20®, 710-711
Spectrophotométrie
automatisée, 744-746
d'ions complexes, 741-744
incertitudes instrumentales, 735-739
infrarouge, 746-754
ultraviolet/visible, 722-746, **1038-1042**
étalonnage de solutions, PC-15
Spectroscope, composantes, 683
Spectroscopie
atomique, 773-799, **1043-1046**
limites de détection, 784t, 796t
sources, 685-690
types, 654t
Spectroscopie d'absorption, 656, 684, 774, **1038-1042**
appareillage, 683-719
atomique, SAA, 774t, 790-799
correction du bruit de fond, 794

dosage du plomb, **1044**
atomique électrothermique, SAAE, 774t, 784-786
automatisée, 744-746
choix de la longueur d'onde, 729
de micro-ondes, 654t
infrarouge, 654t, 746-754
interférences, 799
mélanges combustible/comburant, 783t
moléculaire, 666, 722-754
solvants, 726, 726t
sources d'erreur, 669-674, 735-739 (*voir aussi* Loi de Beer)
tampon spectrochimique, 799, **1045**
terminologie, 662t
Spectroscopie d'émission, 655, 684, 774
à plasma, 777-781
à courant continu, DCP, 774t, 780
induit par couplage inductif, ICP, 774t, 778, 796t
à couplage inductif, ICP-MS, 774t
atomique, SEA, 774t, 786-790, 796t, **1045**
tampon spectrochimique, **1045**
d'arc, 774t
d'étincelle, 774t
de flamme, 774t, 781-784
Spectroscopie de fluorescence, 656, 684
atomique, SFA, 774t, 799
atomique électrothermique, SFAE, 774t
moléculaire, 760-769, **1042**
Spectroscopie de phosphorescence, 656, 678, 769
Spectroscopie γ, 654t
Spectroscopie X, 654t
Standard, état, 454
Stibine, dosage iodométrique de l'antimoine, **1022**
Stockholm, convention de signe des électrodes, 460
Stœchiométrie, 75-78
Stœchiométrique, rapport, 76, 308
Stokes, déplacement, 679, 762
Structure des protéines, 827
Student (Gossett W. S.), notice biographique, 127
Styrène, dosage coulométrique, 604t
Substitution, réaction des aromatiques avec le brome, 526
Substrat, 826, 830t, 842t
Sucrose, 841, 842t
Suiveur de courant, 614
Suiveur de tension, 562, 614
Sulfanilamide, 527
Sulfate,
dosage ampérométrique, 630
formation homogène, 290t
Sulfate d'ammonium-fer(II) hexahydraté (sel de Mohr), étalon primaire, 512
Sulfate de calcium, desséchant, 25
Sulfate de diméthyle, source d'ions sulfate, 290t
Sulfate de nickel(II), titrant complexométrique, 407t
Sulfate d'éthylènediamine-fer(II) tétrahydraté (sel d'Oesper), étalon primaire, 512
Sulfate de triglycine, détecteur de chaleur, 707
Sulfite, dosage gravimétrique par volatilisation, 298
Sulfure,
dosage gravimétrique par volatilisation, 298
électrode à membrane cristalline pour, 553, 554t
séparation d'ions par, 269, 850, 850t
Sulfure d'hydrogène, 271
dosage iodométrique, 526t
dosage coulométrique, 604t
formation homogène, 290t
réactif précipitant, 269, 850
senseur à gaz pour, 558
Sulfures, solubilité, 269-272
Support, (*voir aussi* Remplissage des colonnes chromatographiques)
en CLHP, 918
solide en CGL, 897
Suppresseur à micromembrane, en chromatographie ionique, 926
Surdétermination, 734
Surface spécifique
des colloïdes, 287
des électrodes, 456
des précipités, 287
des supports en CGL, 899
Sursaturation, 282
Surtension, η, 582, 586
Suspensions colloïdales(*voir* Colloïdes)
Suspensions cristallines, 282, 286
coprécipitation sur, 286, 289
Synge R. L. M., 871, 888
Systématique, erreur, 87-91, 132-133
Système asservi, 19
Système d'injection en CLHP, 916
Système international d'unités (SI), 62
Systèmes acido-basiques complexes, courbes de titrage, 349-377
Systèmes complexes, calculs, 249-272
approximations, 255
étapes, 254
Systèmes rédox biologiques, 482

T

Taille de l'échantillon, 154
Taille de l'échantillon brut, 158-162
Taille particulaire
des précipités, 283, 286
des supports chromatographiques, 873t, 876, 899
Tamisage des échantillons, 971
Tampon d'ajustement à la force ionique totale (TISAB), 566, **1031**
Tampon d'ionisation, en émission atomique, 789
Tampon spectrochimique, 799, **1045**
Tampons (*voir* Solutions tampons)
Tarage, 20
Tare, 20
Technicon AutoAnalyzer®, analyseur automatique, 744
Techniques couplées avec la chromatographie, 816, 897, 902
Température critique, 936, 936t
Température de sources à plasma, 774t, 781
Température selon le type de flamme, 783t
Température, effet sur
l'absorption et l'émission atomique, 783
la chromatographie gaz-liquide, 883, 891
la CLHP, 918
la coagulation des colloïdes, 285
la fluorescence moléculaire, 763
la mesure des volumes, 34, 44t
la pesée, 24, 973
la polarisation cinétique, 585
la taille particulaire des précipités, 285, 286
l'eau dans les solides, 973
l'efficacité d'une colonne chromatographique,873t, 883
l'équilibre chimique, 202, 206t
le produit ionique de l'eau, K_e, 206
les dépôts électrolytiques, 589
Température, programmation en chromatographie, 883, 891
Temps, mesure en titrage coulométrique, 600
Temps, utilisation en chimie analytique, 987
Temps de rétention, en chromatographie, t_R, 865, 878, 902
Temps de vol, en spectrométrie de masse, 805t, 807
Temps mort,
en chromatographie, t_M, 865
en mélange à écoulement bloqué, 834
Teneur totale en sel, détermination par échangeur d'ions, 859
Tenoyltrifluoroacétone, agent chélatant, 414t
Tension, 447, 560, 579
effet de la force ionique, 479t
relation courant-tension
dans les cellules électrochimiques, 448-452, 579-586
en polarographie, 634
en voltampérométrie, 623-625
Tension, suiveur de, 562
Tension carrée, 611, 641
Tension d'une cellule électrochimique, 473, 536
mesure, 560
Terre de diatomées, support de phase stationnaire en CGL, 899
Test bilatéral, 130, 134, 138
Test BUN, pour le dosage de l'urée dans le sang, 841, 842
Test de Student (*voir* Test *t*)
Test d'hypothèse statistique, 129-140
Test *F*, relatif à la précision des mesures, 138-140, 140t
Test immunologique, 169, 272-276, 770
Test *Q*, relatif à l'exclusion des résultats excentriques, 147, 147*t*
Test *t*, relatif au degré de confiance à accorder à une mesure, 126, 127t
à deux échantillons, 136
couplé, 136
différence entre moyennes, 134
pour un petit échantillon, 132
Test unilatéral, 130, 134, 138
Test *z* pour un grand échantillon, 130-132
Tétraborate, dosage fluorimétrique, 768t
Tétraborate de sodium décahydraté, étalon primaire pour acides, 383, 384
Tétrachlorure de carbone, solvant en spectroscopie d'absorption, 726t
Tétradenté, ligand, 401
Tétrafluoroborate, électrode à membrane liquide pour, 552t
Tétrahydrofuranne,
phase mobile en CFS, 938
solvant en chromatographie à phase inversée, 922
Tétraphénylborate de sodium, réactif précipitant, 296
Tétrasulfonate d'indigo, potentiel de virage, 503t
Tétrathionate, 512
Tétrazine-1,2,4,5, spectre d'absorption, 668, 723

Thallium, électrode indicatrice, 541
Thallium(I), dosage coulométrique, 604t
THAM, étalon primaire pour acides, 383
Théorie cinétique, en chromatographie, 868
Thermobalance, 291
Thermocouple, 700t, 707
Thermogramme, 291
Thermoionique, détecteur pour CGL, 892t, 896
Thermopile, 707
Thioacétamide, source de sulfure d'hydrogène, 290t, 850
Thiocyanate,
  agent complexant, 725, 728, 839
  dosage
    complexométrique par Hg(II), 407t
    coulométrique, 604t
  électrode à membrane cristalline pour, 554t
  indicateur spécifique pour le fer(III), 505
  réactif de la méthode de Volhard, 412
  rôle dans le dosage iodométrique du cuivre, **1025**
Thiophène, 763
Thiosulfate,
  dosage iodométrique, 526t
  dosage coulométrique, 604t
  réaction avec l'iode, 512 (*voir aussi* Méthodes *et* Titrages iodométriques)
  réducteur étalon, 512, 514t, 525, **1023**
Thiosulfate de baryum monohydraté, étalon primaire, 525, **1021**
Thiosulfate de sodium, 512
  anhydre, réducteur étalon, 525, 526, **1021**
  solution,
    décomposition par bactéries, 513
    de solutions d'iode, 525, **1021**
    étalonnage, 513
    par le bromate de potassium, **1027**
    préparation et stabilité, 513, **1023**
Thiourée, dosage complexométrique par Hg(II), 407t
Thymolphtaléine,
  préparation de solutions, **1001**
  zone de virage, 326t
Tirrill, bec, 30
TISAB, 566, **1031**
Tiselius, A., 942
Titanate de baryum, détecteur de chaleur, 707
Titane(III),
  dosage coulométrique, 604t
  dosage manganimétrique, 521t
  extraction par l'éther, 856
  réactif de titrage coulométrique, 604t
Titane(IV), réduction, 510t, 604t
Titrage, 42, 171, 302 (*voir aussi le type de réaction et les réactifs*)
  courbes de, 315-318
  en retour, 303
  erreur de, 303
  indirect, 514t (*voir aussi* Thiosulfate)
  point de fin, 171, 303, 342, 412, 505, 531, 570, 599, 630, 739
  point d'équivalence, 303, 317
Titrages acido-basiques, 322-345, **1000-1009**
  acides faibles, courbes, 332-337
    équation directrice, 336
  acides forts, courbes, 326-330
  acides polyfonctionnels, courbes, 360-369
  analyses élémentaires, 390t
  applications, 381-395
  bases faibles, courbes, 337-339
  bases polyfonctionnelles, courbes, 369-370
  chiffres significatifs, 331
  coulométriques, 509-605
  détermination du rapport acide/base, **1003**
  effet de la concentration, 329, 335
  effet de la constante de dissociation, 335
  effet du dioxyde de carbone, **1001**
  électrode indicatrice, 542 (*voir aussi* Électrode de verre)
  erreurs, 325
  étalons, 323
  groupements fonctionnels organiques, 393-395
  indicateurs, 323, 326t
    choix, 329, 335
  masse équivalente, 393, A-19
  potentiométriques, 571, **1030**
  préparation et étalonnage des réactifs, 323, 382-395, **1001-1003**
  systèmes complexes, 349-377
Titrages ampérométriques, 302, 630
  du plomb, **1037**
  avec deux électrodes polarisées, 630
Titrages argentimétriques, 408, 570, **1029**
Titrages complexométriques, 406-437, 407t, 603, 603t, **1012-1015**, **1047**
  par l'EDTA
    direct, 433, **1013**
    en retour, 433
    par déplacement, 434, **1013**
Titrages coulométriques, 302, 578, 594-605, **1034-1036**
  appareillage, 600
  applications, 602
    acido-basiques, 602, 603t
    complexation, 603, 603t
    oxydo-réduction, 603, 603t
    précipitation, 603, 603t
  cellules, 600
  comparaison avec titrages conventionnels, 601
  titrateurs automatiques, 604
Titrages gravimétriques, 302, 314, **1010** (*ou* Titrages par pesée)
Titrages iodométriques, 512, 526t, **1021**
Titrages manganimétriques, 521t
Titrages par acides aminocarboxyliques, 417
Titrages par cérium(IV), 521t
Titrages par pesée, 302, 314, **1010** (*ou* Titrages gravimétriques)
Titrages par précipitation, 407-413, **1009-1012** (*voir aussi* Précipitation *ainsi que les différentes méthodes spécifiques*)
  d'un seul anion, 408
  d'un mélange d'anions, 410
  masses équivalentes, A-19
  par coulométrie, 602
Titrages photométriques, 302, 739-741
  appareillage, 739
  applications, 740
  courbes, 739
  par l'EDTA, 740
Titrages potentiométriques, 569-573, **1028-1032**
  acido-basiques, 571, **1030**
  avec complexation, 423
  avec précipitation, 409, 570, **1029**
  détection du point de fin de titrage, 505, 570, **1029**
  rédox, 505, 573
Titrages rédox, 302, 573
  ampérométriques, 630
  applications, 509-531, **1015-1028**
  calcul des courbes, 488-502
  coulométriques, 603t, 605
  électrodes indicatrices, 540-560
  indicateurs généraux, 502, 503t
  indicateurs spécifiques, 504
  potentiel au point d'équivalence, 490, 493t, 495fc, 496
  potentiométriques, 573
  variables affectant, 501
Titrages volumétriques, 302 (*voir aussi le type de réaction et les réactifs*)
  calculs, A-19
Titrant étalon, 303
Titrateurs, 322, 569, 570, 575, 604, 605
Titre, 6
Titrimétrie,
  gravimétrique, 280-298, 314-315, 407-413, **1010**
  volumétrique, 302-314
    calculs, 306-314
Toluène, fluorescence par, 764t
Torche à plasma, 778
Traces, 154,155
  collecteur, 851
  concentration
    par échange d'ions, 859
    par voltampérométrie, 643-645
  séparation par précipitation, 851
Traînée des pics chromatographiques, 869
Traitement, ANOVA, 140
Traitement du signal, 684, 708
Traitement statistique des données, 123-149
Transducteur, 684, 699, 787 (*voir aussi* Détecteur)
Transfert
  d'électrons, 444
  de protons, 198, 445
Transfert de charge, absorption de rayonnement par, 725
Transfert de matière,
  dans les cellules électrochimiques, 582, 619, 622, 634
  en chromatographie, 865-868
Transfert quantitatif
  de liquides, 27, 34, 38, 40, 42, **989**
  de solides, 27, 30, 32, **988**
Transformation de variables, 178
Transistor à effet de champ (MOSFET), 554
Transistor sélectif à effet de champ (ISFET), 554-556
Transitions
  électroniques, 666, 723
  rotationnelles, 666, 723
  vibrationnelles, 666, 723
Transmission, 662t
Transmittance, *T*, 658, 662t
  effet sur la mesure des incertitudes liées à l'appareillage, 735-739, 736t
  mesure, 659, 684, 710
Trébuchet, 18
Tridenté, ligand, 401
Triiodure, 525 (*voir aussi* Solutions d'iode)
  absorption de rayonnement par transfert de charge, 725
Triplet spectral, 769
TRIS, 384
  étalon primaire pour acides, 383
Triton X-100, pour empêcher l'ascension

capillaire, 31
Trona, 382
Trou, dans les semi-conducteurs, 704
Tswett, Mikhail, notice biographique, 864
Tube à combustion, 982
Tube photoélectrique, 700t, 702
Tube photomultiplicateur, 700t, 702
Tungstène(III), dosage manganimétrique, 521t
Turbidimétrie, 740
Turbulent, écoulement, 621
Tyndall, effet, 282, PC-6
Tyrosine, 827

U

Ultramicroanalyse, 154
Ultratraces, 154, 155
Ultraviolet, rayonnement,
absorption, 668, 722
détecteurs, 700t, 699-708
longueurs d'onde, 652t, 654t
sources, 686, 686t
Ultraviolet lointain, 654t, 723
Ultraviolet-visible, 652t, 654t
spectrophotométrie, 722-746, **1038-1042**
Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (UICPA), convention de signes, 459
Unité de masse atomique, 65, 803
Unités
d'échantillonnage, 156
de concentration, 67-73, A-19
de masse en chimie, 65, A-19
SI, 62, 63t
préfixes pour, 63t
Uranium(IV),
dosage coulométrique, 604t
dosage manganimétrique, 521t
réactif de titrage coulométrique, 604t
Uranium(VI),
dosage coulométrique, 604t
réduction, 510t
Uréase, 842
Urée, 842, 842t
dosage enzymatique, 842
pour éliminer les nitrates et les oxydes d'azote, 18, **1024**, **1033**
source d'ions hydroxyde, 290t

V

Vague
polarographique, 633
voltampérométrique, 618
de l'oxygène, 626
Valeur excentrique, 87
critère de rejet, 146-149
Valeurs de α
acides et bases, 341, 344fc
acides polyprotiques, 377
complexes métalliques, 403
expression générale, 374
solutions d'EDTA, 419, 428
Validation d'une analyse, 190
Valine, 827
Valinomycine, dans une électrode à membrane pour le potassium, 551
Vanadate, dosage par voltampérométrie, 642
Vanadium(IV), dosage
coulométrique, 604t
manganimétrique, 521t
Vanadium(V),
dosage coulométrique, 604t
réduction, 510t
van Deemter, équation, 874
Vanne à boucle d'échantillonnage,
pour l'analyse chromatographique, 916
pour l'analyse par injection dans un flux continu, 167, 746
Variance, s^2, 85, 100
définition, 103, 108
analyse ANOVA, 123, 140-146
et efficacité de colonne, 870
Variations continues, méthode des, 741
Vernier, 22
Verre, propriétés optiques, 685t
Verre fritté, substrat de filtration, 29, 29t, **997** (*voir aussi* Creuset filtrant)
Vert de bromocrésol,
détermination spectrophotométrique du pH à l'aide de, **1041**
préparation de solutions, **1001**
zone de virage, 326t, 330, 335, 336, 392
Vibrations moléculaires, 667, 723, 747, 761
Vin, dosage des acides, **1005**
Vinaigre, dosage des acides, **1005**
Vinyle, chlorure de, tolérance et limite de détection par infrarouge, 754t
Visible, rayonnement, 665
absorption, 668
détecteurs, 700t, 699-708
longueurs d'onde, 652t, 654t
sources, 685, 686t, 793
Visible, spectrophotométrie, 722-746, **1038-1042**
Vitamine C, dosage de l'acide ascorbique dans les comprimés, **1027**
Vitamine E, 522
Vitesse
constante de, 821
de diffusion en chromatographie, 938
de processus électrochimique, 502, 583
de réaction chimique, 203, 820-840
détermination, 833-840
et potentiels d'électrode, 502
loi de, 820
Vitesse, en chromatographie
de déplacement des solutés, 865
d'écoulement volumétrique, F, 866
des molécules de la phase mobile, u, 866
linéaire de la phase mobile, 872, 873t
Vitesse d'un rayonnement électromagnétique, 652
Voie humide, minéralisation des composés organiques par, 18, 978
Voie sèche, minéralisation des composés organiques par, 11, 982
Volatilisation,
des oxydes volatils, pertes par, 977
dosage de l'eau par, 297, 975
dosage du dioxyde de carbone par, 297
méthodes gravimétriques d'analyse par, 280, 297
séparations par, 181
Volhard, méthode, 412
Volt, unité de tension électrique, 579
Volta, Alessandro, notice biographique, 450
Voltaïque, cellule, 450
Voltampérogrammes, 617
anodiques, 625
anodiques/cathodiques, 625
de mélanges, 625
Voltampérométrie, 604-647, **1036-1038**
à balayage linéaire, 611
à balayage triangulaire, 611
à tension carrée, 611, 641
cyclique, 611, 635-639
hydrodynamique, 611, 618-633
courants, 623
impulsionnelle différentielle, 611, 639
limites de détection, 627, 640, 642
Voltmètre, 447, 449, 562, 588, 591, 708
polarité, 448
Volume,
effet de la température, 34
mesure, 34-43
Volumétriques, méthodes, 4
Volumétriques, titrages, 302
von Weimarn, équation, 282

W

Walden, colonne, 510
Winkler, méthode pour le dosage des mélanges carbonate/hydroxyde, 391

X

Xénon, lampe à, source de fluorescence, 686t, 766
p-xylène, 918

Y

Y^{4-}, 415 (*voir aussi* EDTA)

Z

Zeeman, effet, correction du bruit de fond par, 794
Zéro, détecteur de, 19
Zimmermann-Reinhardt, réactif, **1019**
Zinc,
dosage
électrogravimétrique, 591t
polarographique, **1036**
électrode indicatrice, 541
réducteur auxiliaire dans une colonne de Jones, 510
Zinc, dosage dans le laiton, **1036**
Zinc(II),
dosage
coulométrique, 603t
fluorimétrique, 764, 768t
manganimétrique, 521t
par l'EDTA en présence d'ammoniac, 428, **1046**
séparation du nickel(II) par échange d'ions, **1046**
Zone chromatographique, 862 (*voir aussi* Pic chromatographique)
Zone de rejet, 131
Zones de virage des indicateurs
acido-basiques, 323-326, 326t, 330, 335, 336, 339, 392
pour les titrages par l'EDTA, 425
Zwitterion, 200, 339, 372, 416

Charles D. Winters

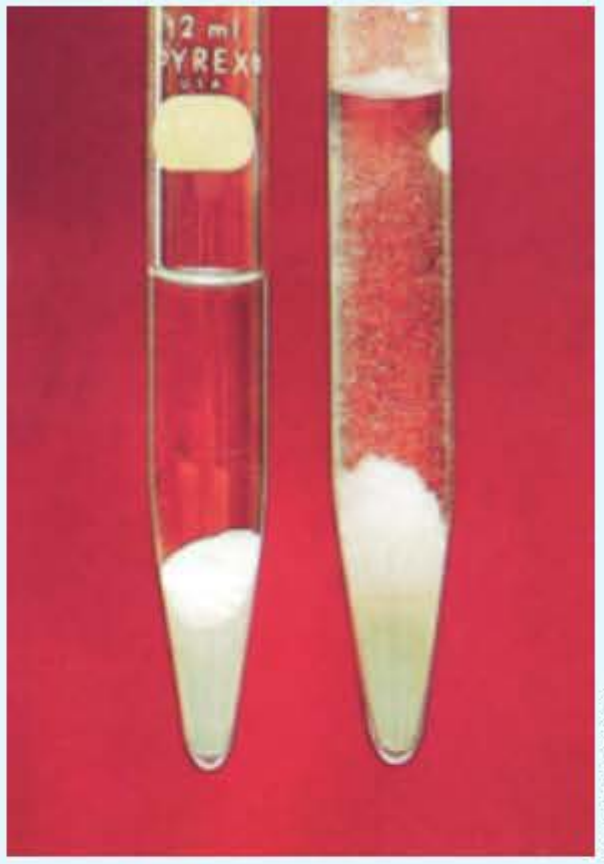
Charles D. Winters

Charles D. Winters

Charles D. Winters

Charles D. Winters

Planche en couleur 5 Cristallisation d'acétate de sodium à partir d'une solution sursaturée (voir paragraphe 12A-2, page 280). On laisse tomber un très petit cristal au centre d'une boite de Pétri qui contient une solution sursaturée de ce composé. La séquence des photos prises à raison d'une par seconde montre la croissance de magnifiques cristaux d'acétate de sodium.

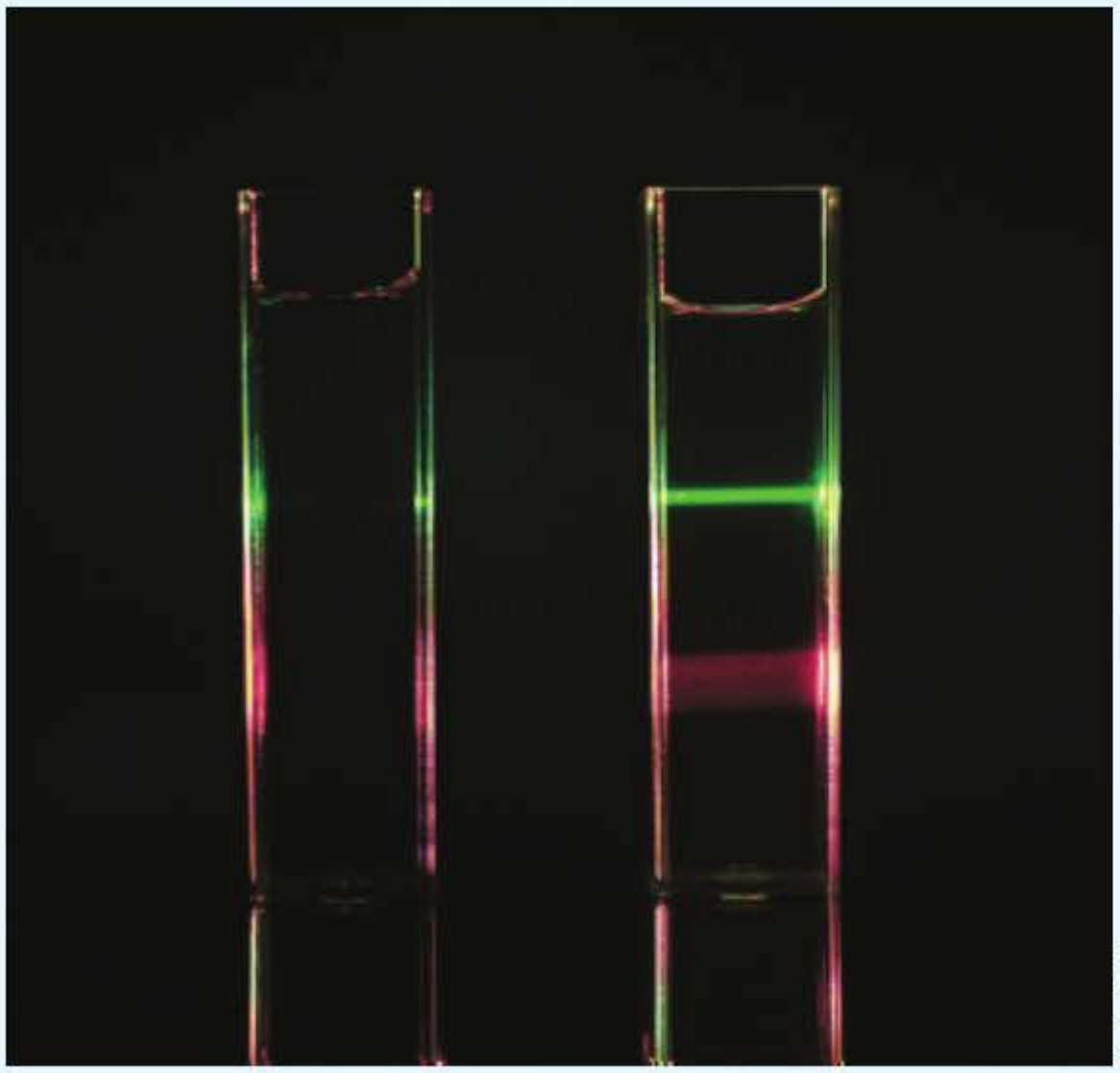


Charles D. Winters

Planche en couleur 4 Effet d'ion commun. L'éprouvette de gauche contient une solution saturée d'acétate d'argent, AgOAc. L'équilibre suivant s'y est établi :

$$AgOAc(s) \rightleftharpoons Ag^{+}(aq) + OAc^{-}(aq)$$

Lorsqu'on ajoute du $AgNO_3$ au contenu de l'éprouvette, l'équilibre se déplace vers la gauche pour former davantage de AgOAc, comme le montre l'éprouvette de droite (voir paragraphe 9B-5, page 209).

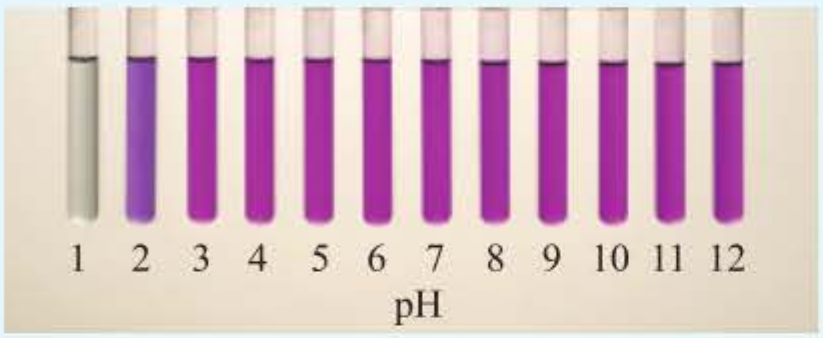


Charles D. Winters

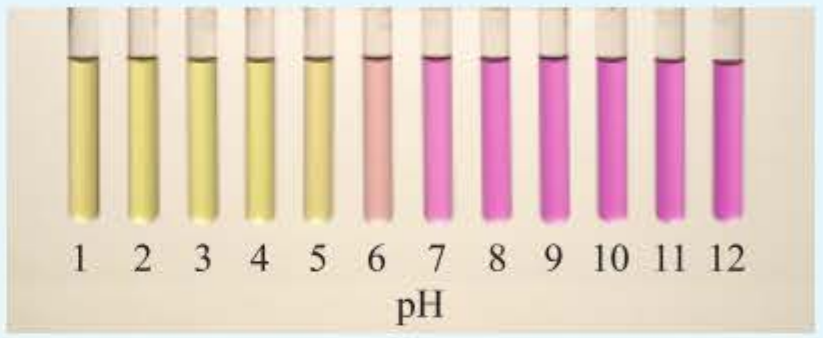
Planche en couleur 6 Effet Tyndall. La photo montre deux cuvettes : celle de gauche ne contient que de l'eau alors que celle de droite contient une solution d'amidon. Lorsqu'on fait passer des faisceaux laser rouge et vert à travers l'eau de la cuvette de gauche, ils sont invisibles. Les particules colloïdales dans la solution d'amidon à droite diffusent la lumière des deux lasers, ce qui permet de les voir (voir paragraphe 12A-2, note en marge, page 280).

Charles D. Winters

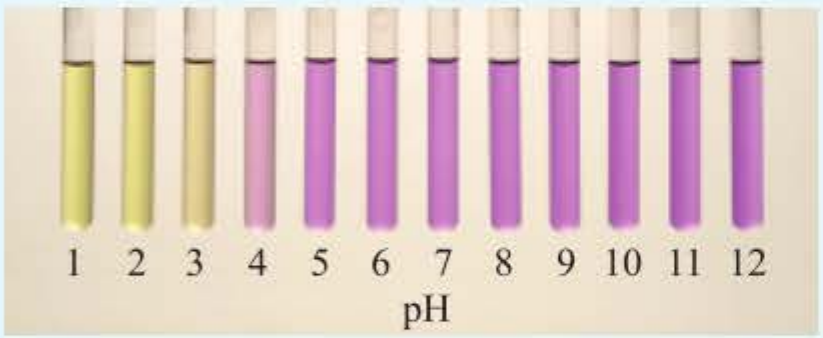
Planche en couleur 7 Lorsqu'on ajoute de la diméthylglyoxime à la solution légèrement basique de $Ni^{2+}(aq)$ montrée à gauche, il se forme un précipité rouge vif de $Ni(C_4H_7N_2O_2)_2$ comme on le voit dans le bécher de droite (voir paragraphe 12C-3, page 294).



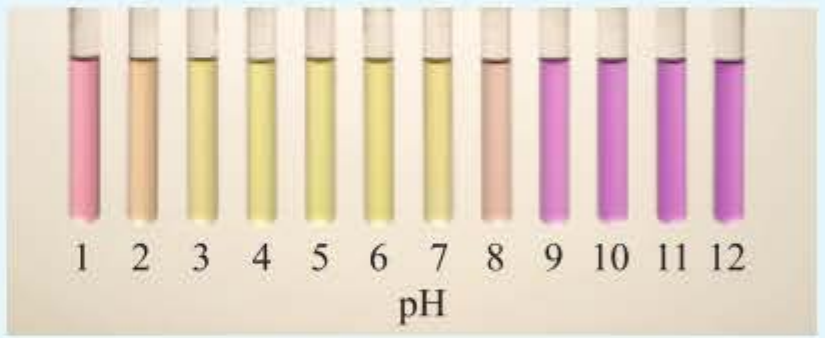
Violet de méthyle (0,0–1,6)



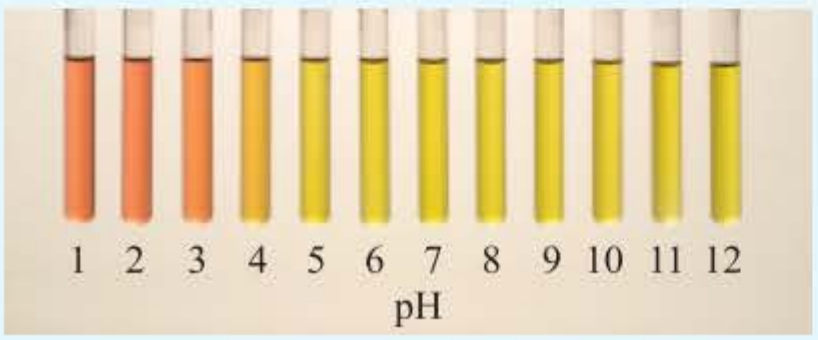
Rouge de chlorophénol (4,8–6,7)



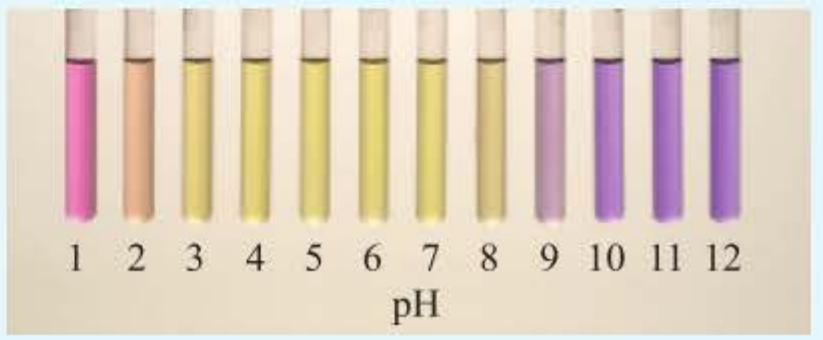
Bleu de bromophénol (3,0–4,6)



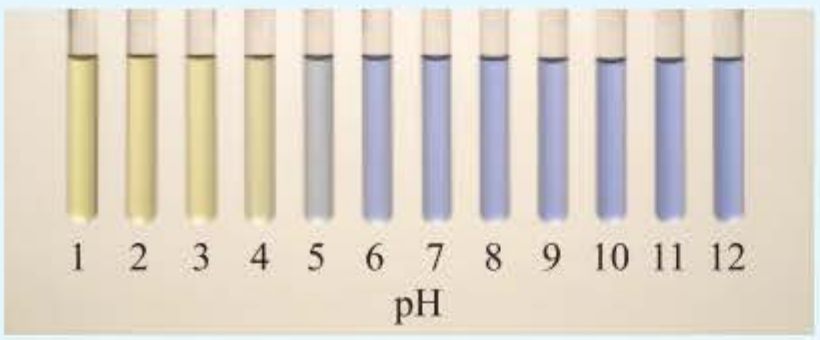
Pourpre de *m*-crésol (7,4–9,0)



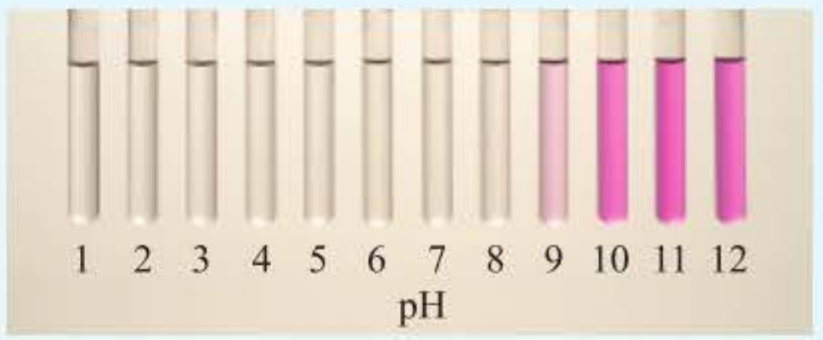
Méthylorange ou hélianthine (3,2–4,4)



Bleu de thymol (8,0–9,2)

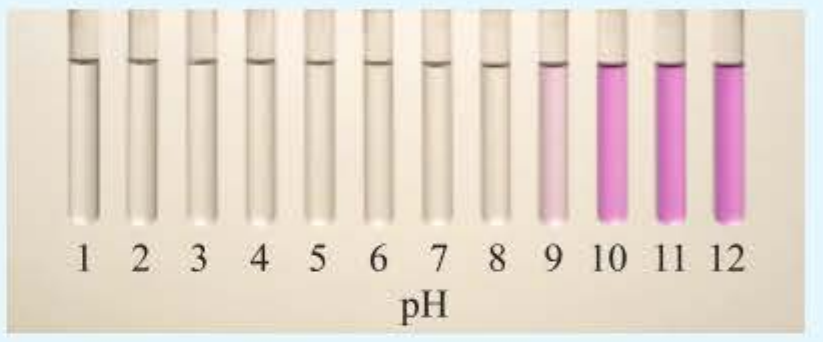


Vert de bromocrésol (3,8–5,4)

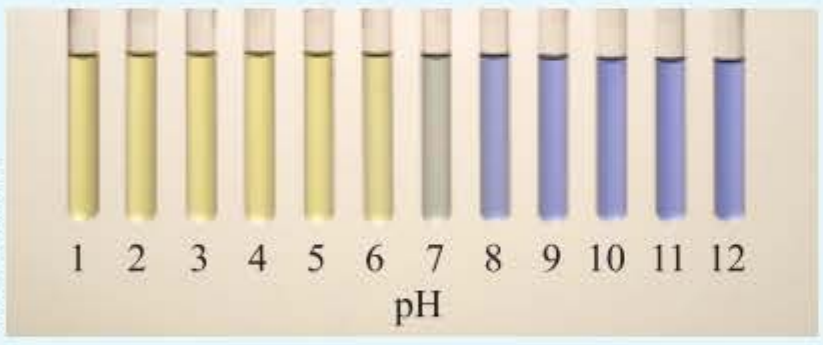


Phénolphtaléine (8,0–10,0)

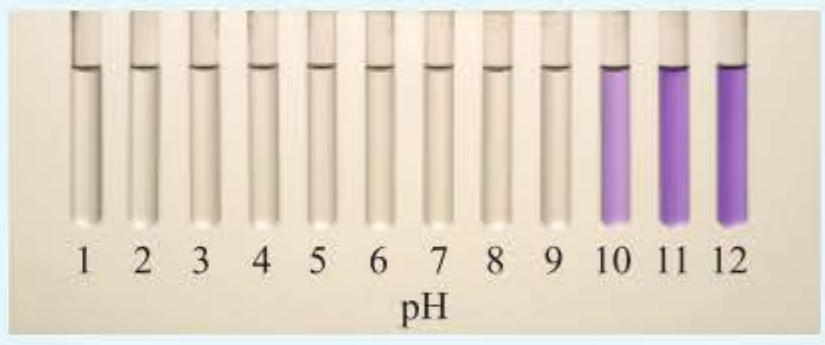
Rouge d'alizarine (4,6–6,0)



o-crésolphtaléine (8,2–9,8)



Bromothymol (6,0–7,0)



Thymolphtaléine (8,8–10,5)

Charles D. Winters

Planche en couleur 8 Indicateurs acido-basiques et leurs zones de virage (voir paragraphe 14A-2, page 323).

Charles D. Winters

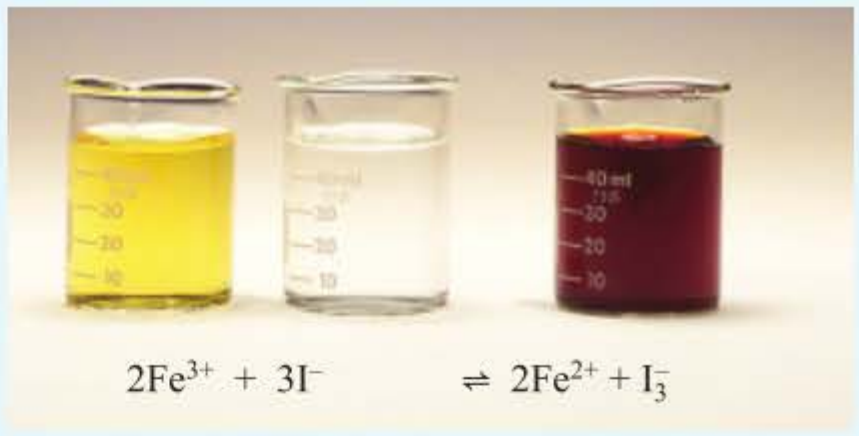
Planche en couleur 9 Point de fin de titrage acido-basique en présence de phénolphtaléine. Le point de fin de titrage est atteint lorsqu'il subsiste une couleur rose à peine perceptible. Le récipient de gauche montre le titrage moins d'une demi-goutte avant le point de fin de titrage ; le récipient central montre le point de fin de titrage. Le récipient de droite montre ce qui se produit lorsqu'on ajoute un léger excès de base au mélange de titrage. La solution vire au rose intense, et le point de fin de titrage est dépassé (voir paragraphe 13A-1, page 304).

Charles D. Winters

Planche en couleur 10 Réduction de l'argent(I) par réaction directe avec le cuivre pour former l'« arbre d'argent » (voir paragraphe 18A-2, page 445).

Charles D. Winters

Planche en couleur 11 Version moderne de la pile de Daniell (voir encadré 18-2, page 450).



Charles D. Winters

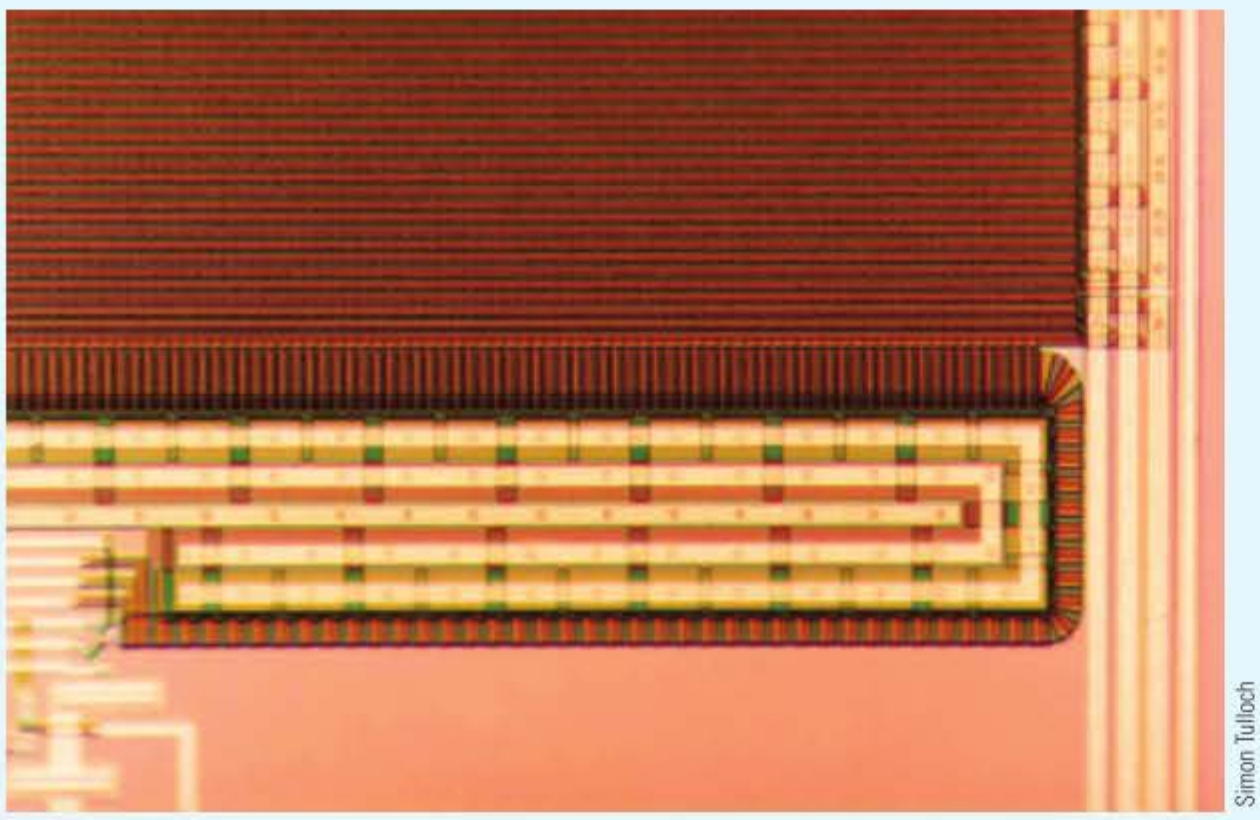
Planche en couleur 12 Réaction entre le fer(III) et l'iodure. Les espèces dans chaque bécher sont reconnaissables par les couleurs des solutions. Le fer(III) est jaune pâle, l'iodure est incolore et le triiodure est rouge-orange foncé (voir paragraphe 18C-6, note en marge, page 464).

Charles D. Winters

Planche en couleur 13 Évolution au cours du temps de la réaction entre les ions permanganate et oxalate (voir paragraphe 20C-1, page 515).

© H&H Productions

(a)



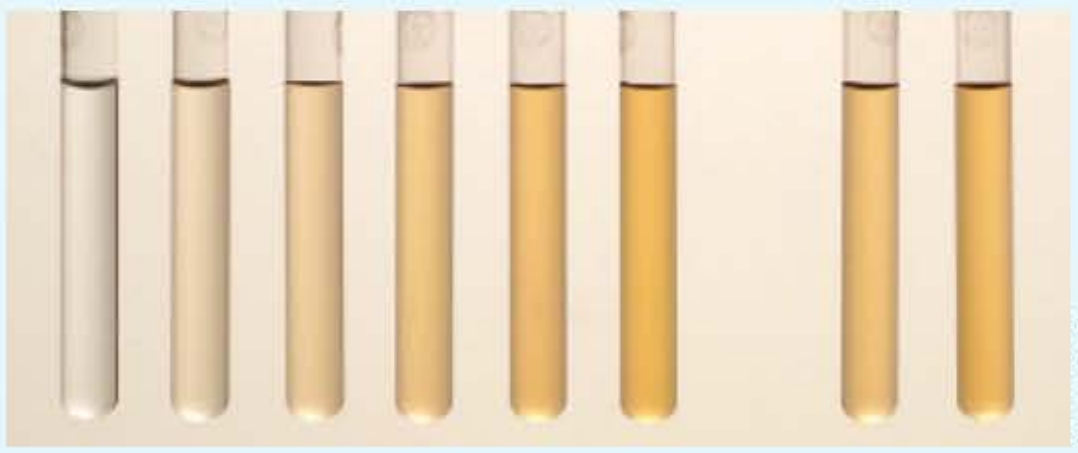
Simon Tulloch

(b)

Simon Tulloch

(c)

Planche en couleur 14 (a) Barrettes linéaires de CCD pour spectrophotomètres. La barrette de droite contient 4096 pixels et celle de gauche 2048 pixels. Dans les deux barrettes, chaque pixel mesure 14 µm × 14 µm. Ces dispositifs ont un domaine spectral de 200 à 1000 nm, un domaine dynamique de 2500:1 (voir paragraphe 8E-2), et peuvent être fournis avec des fenêtres en verre bon marché ou en silice fondue transparente aux UV. En plus des tailles représentées, on dispose de barrettes de 512 et de 1024 pixels. (b) Photomicrographie d'une section d'une barrette CCD à deux dimensions utilisée en imagerie et en spectroscopie. La lumière qui atteint les millions de pixels (en haut à gauche de la photo) produit une charge qui est transférée aux canaux verticaux montrés au bas de la photo et déplacée de gauche à droite le long de la chaîne de canaux jusqu'à ce qu'elle atteigne l'amplificateur de sortie montré en (c). L'amplificateur produit une tension proportionnelle à la charge accumulée sur chaque pixel, qui est à son tour proportionnelle à l'intensité de la lumière atteignant le pixel (voir paragraphe 25A-4, page 705, pour une discussion des dispositifs de transfert de charge).



Charles D. Winters

Planche en couleur 15 Série d'étalons (à gauche) et deux inconnus (à droite) utilisés pour le dosage spectrophotométrique du Fe(II) par la phénanthroline-1,10 (voir paragraphe 26A-3 et problème 26-26, page 757). La couleur est due au complexe $Fe(phén)_3^{2+}$. On mesure l'absorbance des étalons et on analyse la courbe de travail par la méthode des moindres carrés (voir paragraphe 8C-2, page 172). L'équation de la droite est alors utilisée pour déterminer les concentrations des solutions inconnues à partir de la mesure de leurs absorbances.

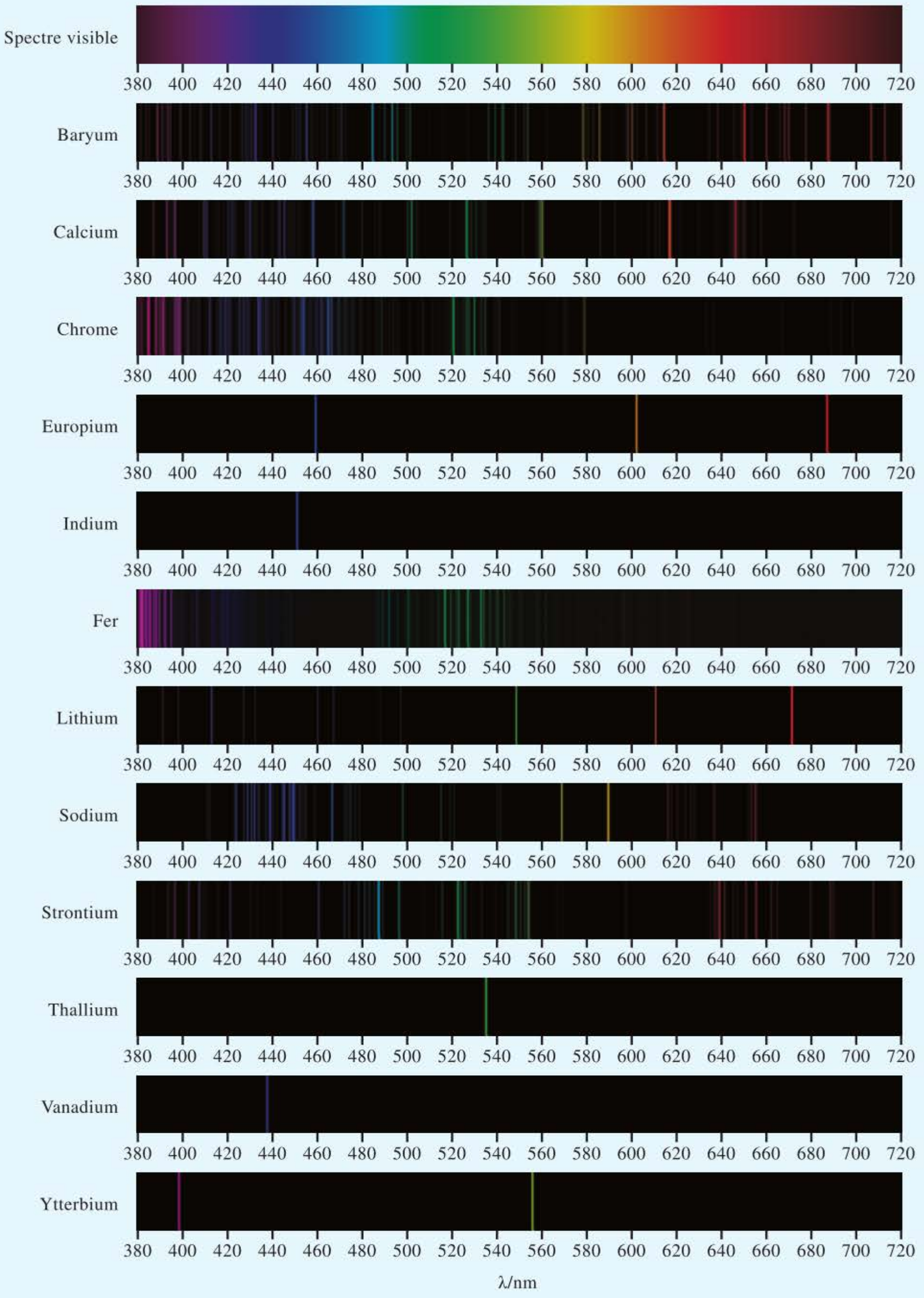
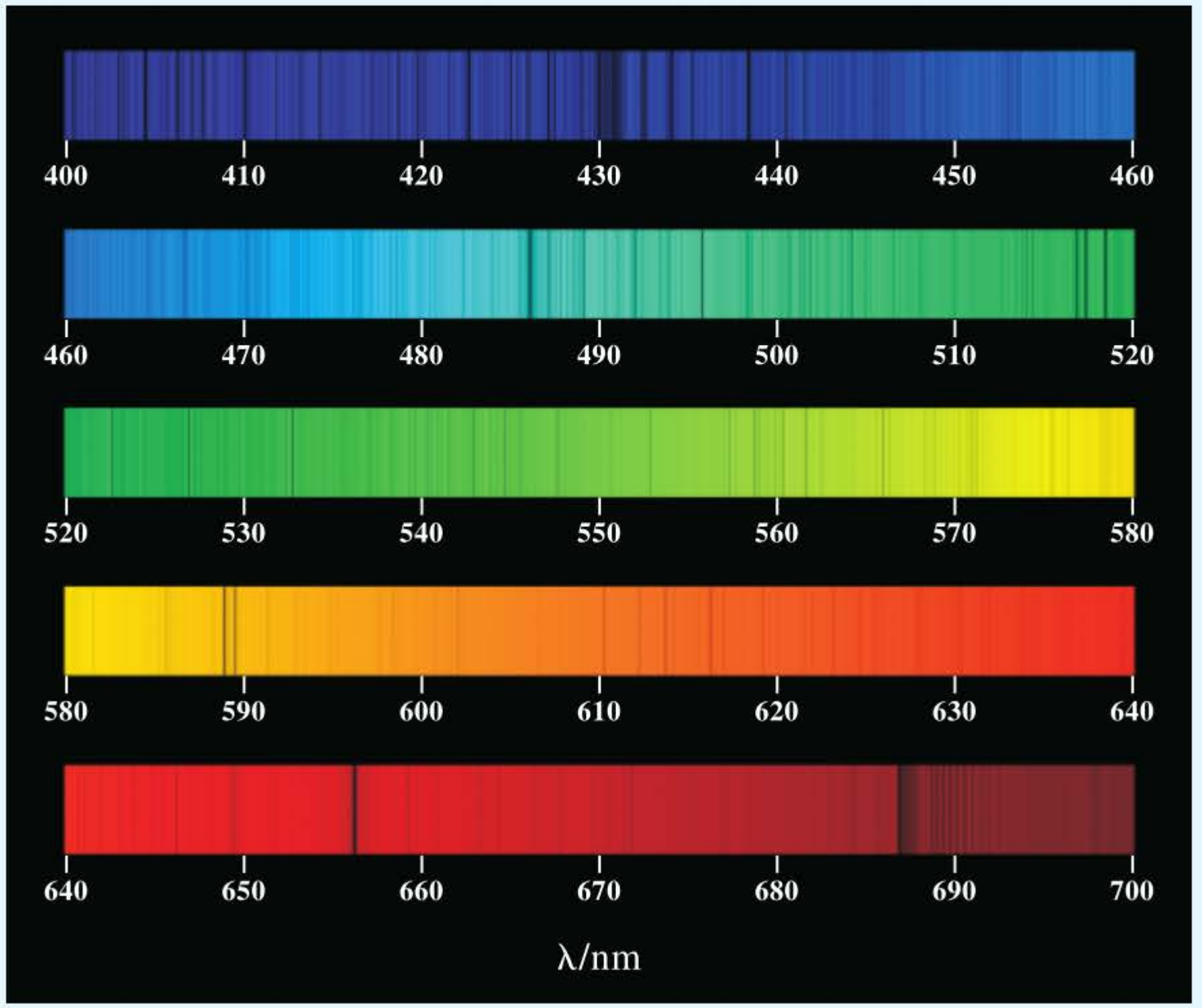
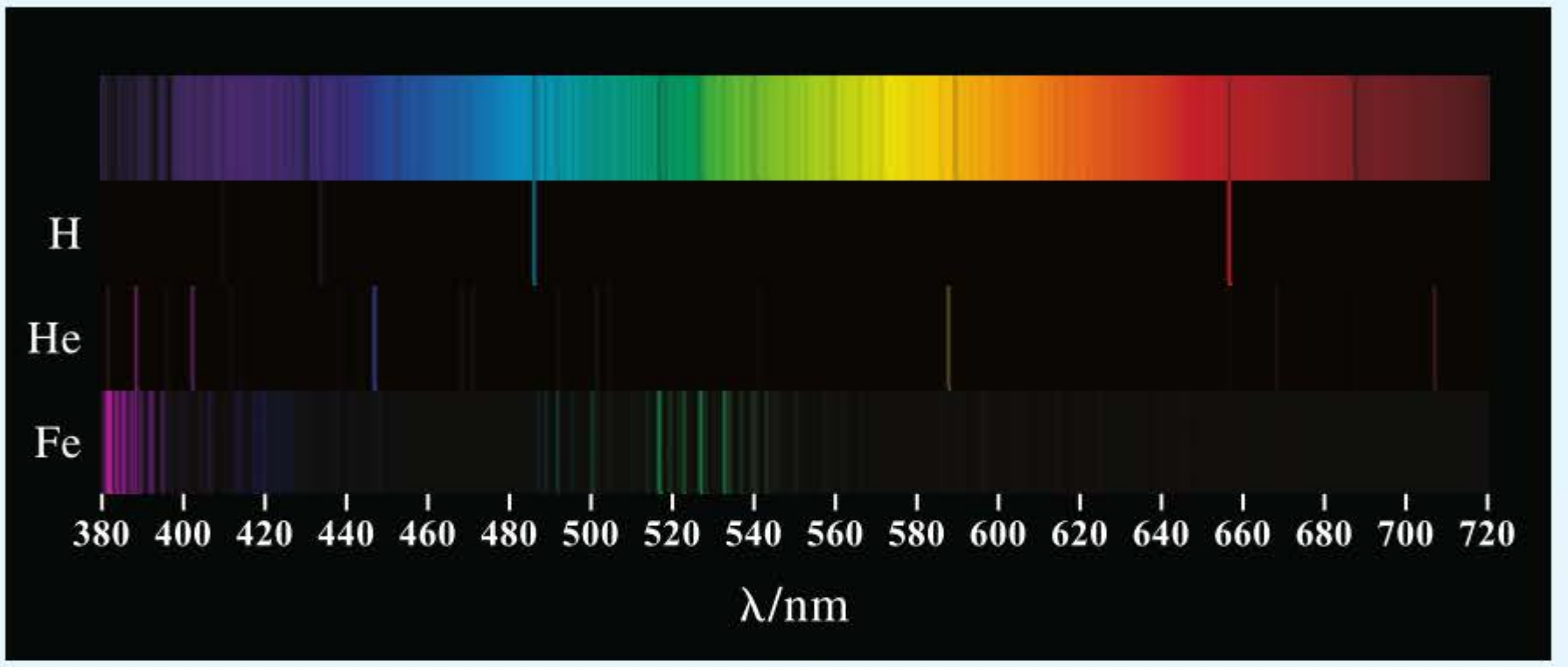


Planche en couleur 16 Spectre de la lumière blanche et spectres d'émission de quelques éléments (voir chapitre 28).



(a)



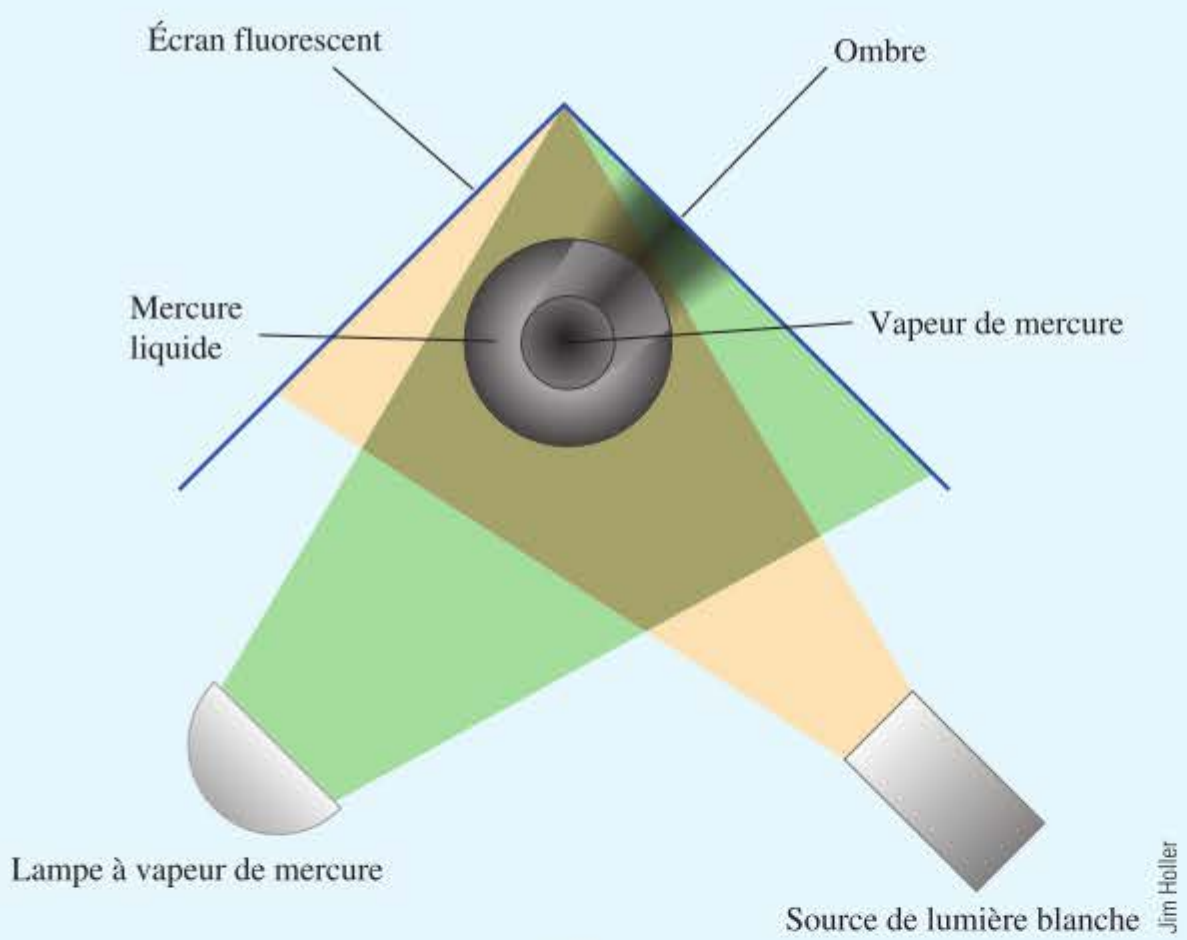
(a)

(Dr. Donald Mickey)

Planche en couleur 17 Spectre solaire. (a) Version dilatée en couleurs du spectre solaire montré en noir et blanc dans l'encadré 24-1 (voir figure 24E-1, page 657). Les très nombreuses raies noires d'absorption sont produites par tous les éléments présents dans le soleil. Voyez si vous pouvez repérer quelques raies importantes comme le fameux doublet du sodium. (b) Version compacte du spectre solaire représenté en (a) comparée aux spectres d'émission de l'hydrogène, de l'hélium et du fer. Il est relativement facile de repérer les raies des spectres d'émission de l'hydrogène et du fer qui correspondent aux raies d'absorption du spectre solaire, mais les raies de l'hélium sont relativement faibles. Malgré cela, c'est l'observation de ces raies dans le spectre solaire qui a conduit à la découverte de l'hélium (voir paragraphe 28D). (Images créées par le Dr. Donald Mickey, Université de l'Institut d'Astronomie d'Hawaï à partir des données spectrales de l'Observatoire Solaire National.)

Charles D. Winters

(a)



Jim Holler

(b)

Planche en couleur 18 (a) Démonstration d'absorption atomique par la vapeur de mercure. (b) La lumière blanche de la source à droite traverse la vapeur de mercure au-dessus du flacon, et aucune ombre n'apparaît sur l'écran fluorescent de gauche. La lumière provenant de la lampe à vapeur de mercure à gauche contient les raies UV caractéristiques de l'élément et est absorbée par la vapeur au-dessus du flacon, ce qui projette sur l'écran de droite l'ombre du panache de vapeur de mercure (voir paragraphe 28D-4, page 797).

(a)

(b)

(c)

(d)

(e)

Planche en couleur 19 Pesée par différence « à l'ancienne ». (a) Réglez le zéro de la balance. (b) Posez un pèse-filtre contenant le soluté sur le plateau de la balance. (c) Lisez la masse (33,2015 g). (d) Transférez la quantité de soluté souhaitée dans un flacon. (e) Remettez le pèse-filtre sur le plateau de la balance et lisez la masse (33,0832 g). Enfin, calculez la masse de soluté transférée dans le flacon : 33,2015 g – 33,0832 g = 0,1131 g (voir paragraphe 2E-4, page 27). (Balance électronique fournie par Mettler-Toledo, Inc.)

(a)

(b)

(c)

(d)

Planche en couleur 20 Pesée par différence « moderne ». Posez un pèse-filtre contenant le soluté sur le plateau de la balance et (a) appuyez sur le bouton tare ou zéro. La balance doit afficher 0,0000 g comme on le voit en (b). (c) Transférez la quantité de soluté souhaitée dans un flacon. Remettez le pèse-filtre sur le plateau de la balance et (d) lisez directement la diminution de masse de –0,1070 g (voir paragraphe 2E-4, page 27). Beaucoup de balances actuelles ont des ordinateurs intégrés avec des programmes qui effectuent de nombreuses opérations de pesée. Par exemple, il est possible de délivrer beaucoup de quantités successives d'une substance et d'obtenir automatiquement la perte de masse. Beaucoup de balances ont également des interfaces d'ordinateur pour que la lecture soit transférée directement aux programmes traités par l'ordinateur. (Balance électronique de Mettler-Toledo, Inc.)

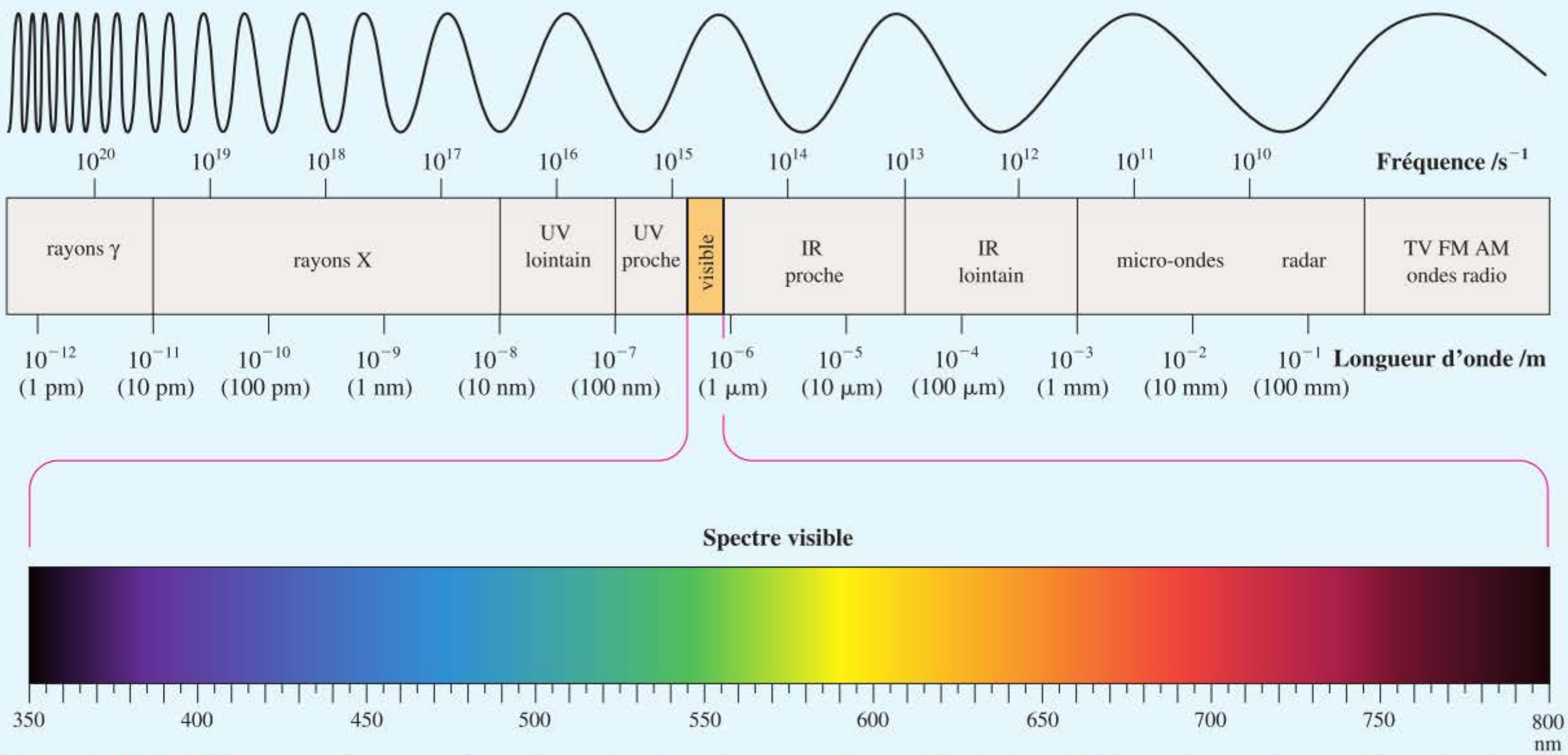
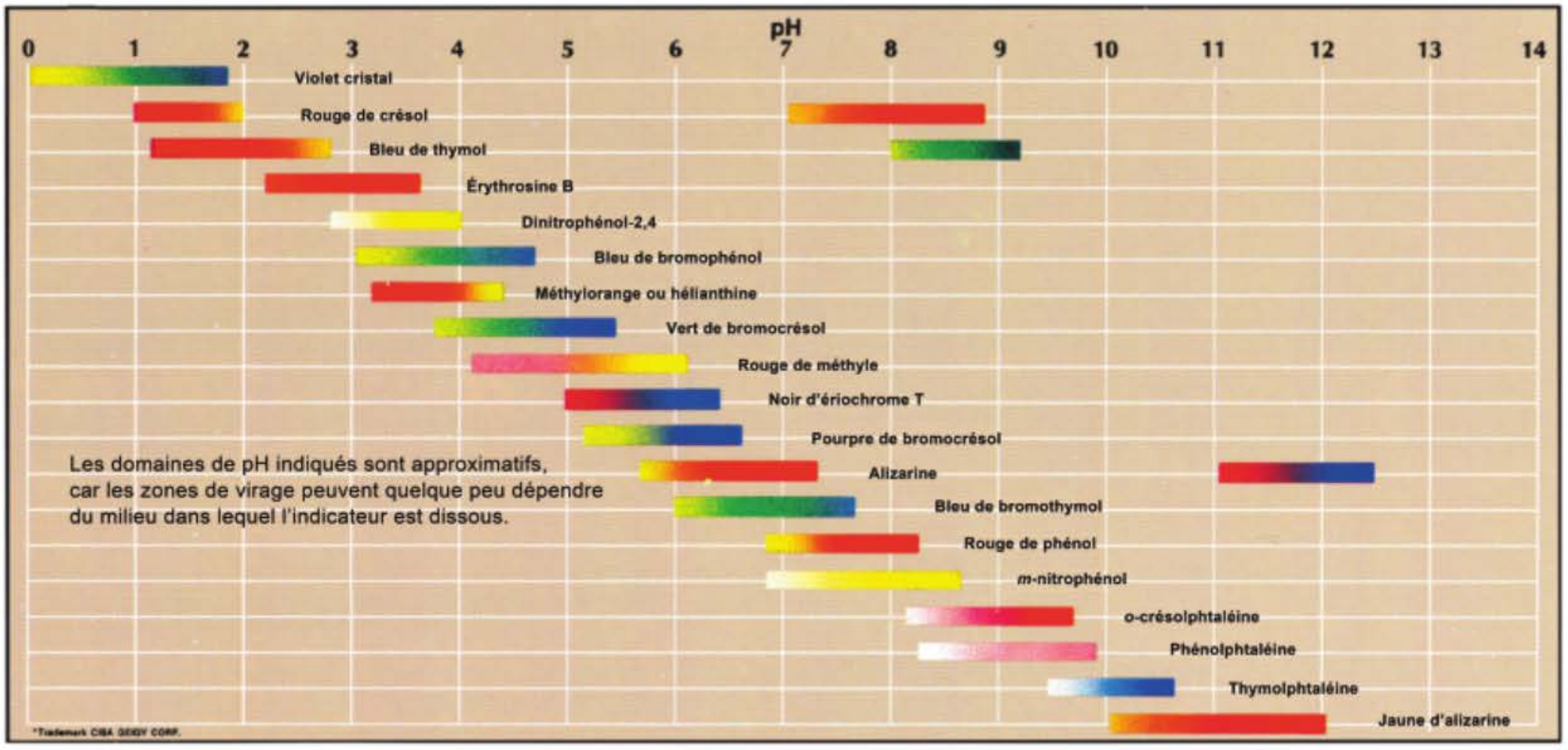


Planche en couleur 21 Spectre électromagnétique. Le spectre s'étend des rayons γ (gamma) à haute énergie (fréquence) aux ondes radio à basse énergie (fréquence) (voir paragraphe 24B-1, page 654). Notez que la région visible ne couvre qu'une petite fraction du spectre. La région visible, éclatée dans la partie inférieure, s'étend du violet (≈380 nm) au rouge (≈800 nm). (Document de Ebbing et Gammon, *General Chemistry*, 10^{e} éd.)

Quelques indicateurs acido-basiques et leurs changements de couleur



Reprinted by permission of the Hach Company

Unless otherwise noted, all content on this page is © Cengage Learning.

TABLEAU PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS

Métaux
Non-métaux
Semi-métaux

	IA 1	IIA 2	IIIB 3	IVB 4	VB 5	VIB 6	VIIB 7	VIIIB 8	VIIIB 9	VIIIB 10	IB 11	IIB 12	IIIA 13	IVA 14	VA 15	VIA 16	VIIA 17	0 18
1	1 H 1,008																1 H 1,008	2 He 4,0026
2	3 Li 6,941	4 Be 9,0122											5 B 10,81	6 C 12,011	7 N 14,007	8 O 15,999	9 F 18,9984	10 Ne 20,1797
3	11 Na 22,9898	12 Mg 24,3050											13 Al 26,9815	14 Si 28,085	15 P 30,9738	16 S 32,06	17 Cl 35,453	18 Ar 39,948
4	19 K 39,0983	20 Ca 40,078	21 Sc 44,9559	22 Ti 47,867	23 V 50,9415	24 Cr 51,9961	25 Mn 54,9380	26 Fe 55,845	27 Co 58,9332	28 Ni 58,6934	29 Cu 63,546	30 Zn 65,38	31 Ga 69,723	32 Ge 72,63	33 As 74,9216	34 Se 78,96	35 Br 79,904	36 Kr 83,798
5	37 Rb 85,4678	38 Sr 87,62	39 Y 88,9058	40 Zr 91,224	41 Nb 92,9064	42 Mo 95,96	43 Tc (98)	44 Ru 101,07	45 Rh 102,9055	46 Pd 106,42	47 Ag 107,8682	48 Cd 112,411	49 In 114,818	50 Sn 118,710	51 Sb 121,760	52 Te 127,60	53 I 126,9045	54 Xe 131,293
6	55 Cs 132,9055	56 Ba 137,327	57 La 138,9055 *	72 Hf 178,49	73 Ta 180,9479	74 W 183,84	75 Re 186,207	76 Os 190,23	77 Ir 192,217	78 Pt 195,084	79 Au 196,9666	80 Hg 200,59	81 Tl 204,38	82 Pb 207,2	83 Bi 208,9804	84 Po (209)	85 At (210)	86 Rn (222)
7	87 Fr (223)	88 Ra (226)	89 Ac (227) **	104 Rf (265)	105 Db (268)	106 Sg (271)	107 Bh (270)	108 Hs (277)	109 Mt (276)	110 Ds (281)	111 Rg (280)	112 Cn (285)	113 Uut (284)	114 Fl (289)	115 Uup (288)	116 Lv (293)	117 Uus (294)	118 Uuo (294)

*Lanthanides

58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
140,116	140,9076	144,242	(145)	150,36	151,964	157,25	158,9254	162,500	164,9303	167,259	168,9342	173,054	174,9668

** Actinides

90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr
232,0381	231,0359	238,0289	(237)	(244)	(243)	(247)	(247)	(251)	(252)	(257)	(258)	(259)	(262)

Note : Les masses atomiques sont les valeurs de 2009 de l'UICPA (arrondies à la quatrième décimale). Pour certains éléments, des valeurs plus précises figurent en troisième de couverture.

MASSES ATOMIQUES DES ÉLÉMENTS

Élément	Symbole	Numéro atomique	Masse atomique
actinium	Ac	89	(227)
aluminium	Al	13	26,9815386
américium	Am	95	(243)
antimoine	Sb	51	121,760
argent	Ag	47	107,8682
argon	Ar	18	39,948
arsenic	As	33	74,92160
astate	At	85	(210)
azote	N	7	14,007
baryum	Ba	56	137,327
berkélium	Bk	97	(247)
béryllium	Be	4	9,012182
bismuth	Bi	83	208,98040
bohrium	Bh	107	(270)
bore	B	5	10,81
brome	Br	35	79,904
cadmium	Cd	48	112,411
calcium	Ca	20	40,078
californium	Cf	98	(251)
carbone	C	6	12,011
cérium	Ce	58	140,116
césium	Cs	55	132,90545
chlore	Cl	17	35,45
chrome	Cr	24	51,9961
cobalt	Co	27	58,933195
copernicium	Cn	112	(285)
cuivre	Cu	29	63,546
curium	Cm	96	(247)
darmstadtium	Ds	110	(281)
dubnium	Db	105	(268)
dysprosium	Dy	66	162,500
einsteinium	Es	99	(252)
erbium	Er	68	167,259
étain	Sn	50	118,710
europium	Eu	63	151,965
fer	Fe	26	55,845
fermium	Fm	100	(257)
flerovium	Fl	114	(289)
fluor	F	9	18,9984032
francium	Fr	87	(223)
gadolinium	Gd	64	157,25
gallium	Ga	31	69,723
germanium	Ge	32	72,63
hafnium	Hf	72	178,49
hassium	Hs	108	(277)
hélium	He	2	4,002602
holmium	Ho	67	164,93032
hydrogène	H	1	1,008
indium	In	49	114,818
iode	I	53	126,90447
iridium	Ir	77	192,217
krypton	Kr	36	83,798
lanthane	La	57	138,90547
lawrencium	Lr	103	(262)
lithium	Li	3	6,94
livermorium	Lv	116	(293)
lutécium	Lu	71	174,9668
magnésium	Mg	12	24,3050
manganèse	Mn	25	54,938045
meitnerium	Mt	109	(276)
mendélévium	Md	101	(258)
mercure	Hg	80	200,59
molybdène	Mo	42	95,96
néodyme	Nd	60	144,242
néon	Ne	10	20,1797
neptunium	Np	93	(237)
nickel	Ni	28	58,6934
niobium	Nb	41	92,90638
nobélium	No	102	(259)
or	Au	79	196,966569
osmium	Os	76	190,23
oxygène	O	8	15,999
palladium	Pd	46	106,42
phosphore	P	15	30,973762
platine	Pt	78	195,084
plomb	Pb	82	207,2
plutonium	Pu	94	(244)
polonium	Po	84	(209)
potassium	K	19	39,0983
praséodyme	Pr	59	140,90765
prométhium	Pm	61	(145)
protactinium	Pa	91	231,03588
radium	Ra	88	(226)
radon	Rn	86	(222)
rhénium	Re	75	186,207
rhodium	Rh	45	102,90550
roentgenium	Rg	111	(280)
rubidium	Rb	37	85,4678
ruthénium	Ru	44	101,07
rutherfordium	Rf	104	(265)
samarium	Sm	62	150,36
scandium	Sc	21	44,955912
seaborgium	Sg	106	(271)
sélénium	Se	34	78,96
silicium	Si	14	28,085
sodium	Na	11	22,98976928
soufre	S	16	32,06
strontium	Sr	38	87,62
tantale	Ta	73	180,94788
technétium	Tc	43	(98)
tellure	Te	52	127,60
terbium	Tb	65	158,92535
thallium	Tl	81	204,38
thorium	Th	90	232,03806
thulium	Tm	69	168,93421
titane	Ti	22	47,867
tungstène	W	74	183,84
ununoctium	Uuo	118	(294)
ununpentium	Uup	115	(288)
ununseptium	Uus	117	(294)
ununtrium	Uut	113	(284)
uranium	U	92	238,02891
vanadium	V	23	50,9415
xénon	Xe	54	131,293
ytterbium	Yb	70	173,054
yttrium	Y	39	88,90585
zinc	Zn	30	65,38
zirconium	Zr	40	91,224

Les valeurs entre parenthèses sont les nombres de masse des isotopes qui ont la plus longue demi-vie connue. D'après M. E. Wieser et T. B. Coplen, *Pure Appl. Chem.*, **2011**, 83(2), 359-96, **DOI**: 10.1351/PAC-REP-10-09-14.

MASSES MOLAIRES DE QUELQUES COMPOSÉS

Composé	Masse molaire	Composé	Masse molaire
AgBr	187,772	$K_3Fe(CN)_6$	329,248
AgCl	143,32	$K_4Fe(CN)_6$	368,346
Ag_2CrO_4	331,729	$KHC_8H_4O_4$ (phtalate)	204,222
AgI	234,7727	$KH(IO_3)_2$	389,909
$AgNO_3$	169,872	K_2HPO_4	174,174
AgSCN	165,95	KH_2PO_4	136,084
Al_2O_3	101,960	$KHSO_4$	136,16
$Al_2(SO_4)_3$	342,13	KI	166,0028
As_2O_3	197,840	KIO_3	214,000
B_2O_3	69,62	KIO_4	229,999
$BaCO_3$	197,335	$KMnO_4$	158,032
$BaCl_2 \cdot 2H_2O$	244,26	KNO_3	101,102
$BaCrO_4$	253,319	KOH	56,105
$Ba(IO_3)_2$	487,130	KSCN	97,18
$Ba(OH)_2$	171,341	K_2SO_4	174,25
$BaSO_4$	233,38	$La(IO_3)_3$	663,610
Bi_2O_3	465,958	$Mg(C_9H_6NO)_2$ (hydroxy-8-quinoléate)	312,611
CO_2	44,009	$MgCO_3$	84,313
$CaCO_3$	100,086	$MgNH_4PO_4$	137,314
CaC_2O_4	128,096	MgO	40,304
CaF_2	78,075	$Mg_2P_2O_7$	222,551
CaO	56,077	$MgSO_4$	120,36
$CaSO_4$	136,13	MnO_2	86,936
$Ce(HSO_4)_4$	528,37	Mn_2O_3	157,873
CeO_2	172,114	Mn_3O_4	228,810
$Ce(SO_4)_2$	332,23	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	381,36
$(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$	548,22	NaBr	102,894
$(NH_4)_4Ce(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$	632,53	$NaC_2H_3O_2$	82,034
Cr_2O_3	151,989	$Na_2C_2O_4$	133,998
CuO	79,545	NaCl	58,44
Cu_2O	143,091	NaCN	49,008
$CuSO_4$	159,60	Na_2CO_3	105,988
$Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	392,13	$NaHCO_3$	84,006
FeO	71,844	$Na_2H_2EDTA \cdot 2H_2O$	372,238
Fe_2O_3	159,687	Na_2O_2	77,978
Fe_3O_4	231,531	NaOH	39,997
HBr	80,912	NaSCN	81,07
$HC_2H_3O_2$ (acide acétique)	60,052	Na_2SO_4	142,04
$HC_7H_5O_2$ (acide benzoïque)	122,123	$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$	248,17
$(HOCH_2)_3CNH_2$ (TRIS)	121,135	NH_4Cl	53,49
HCl	36,46	$(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$	142,111
$HClO_4$	100,45	NH_4NO_3	80,043
$H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$	126,064	$(NH_4)_2SO_4$	132,13
H_5IO_6	227,938	$(NH_4)_2S_2O_8$	228,19
HNO_3	63,012	NH_4VO_3	116,978
H_2O	18,015	$Ni(C_4H_7O_2N_2)_2$ (diméthylglyoximate)	288,917
H_2O_2	34,014	$PbCrO_4$	323,2
H_3PO_4	97,994	PbO	223,2
H_2S	34,08	PbO_2	239,2
H_2SO_3	82,07	$PbSO_4$	303,3
H_2SO_4	98,07	P_2O_5	141,943
HgO	216,59	Sb_2S_3	339,70
Hg_2Cl_2	472,08	SiO_2	60,083
$HgCl_2$	271,49	$SnCl_2$	189,61
KBr	119,002	SnO_2	150,71
$KBrO_3$	166,999	SO_2	64,06
KCl	74,55	SO_3	80,06
$KClO_3$	122,55	$Zn_2P_2O_7$	304,70
KCN	65,116		
K_2CrO_4	194,189		
$K_2Cr_2O_7$	294,182		

Skoog | West | Holler | Crouch

Chimie analytique

Les nouveautés de la 3e édition

Chimie analytique est un manuel d'introduction conçu essentiellement pour un cours d'un ou deux semestres des études supérieures en chimie. Le champ d'application de la chimie analytique ne cesse de continuer d'évoluer. Dans cette édition, de nombreuses applications à la biologie, la médecine, la science des matériaux, l'écologie, la médecine légale et d'autres domaines connexes ont été inclus dans un souci d'actualisation de l'ouvrage.

Les enseignants peuvent adapter le texte à leurs objectifs et les étudiants découvrent les concepts à plusieurs niveaux : par des descriptions, des schémas, des illustrations, des encadrés intéressants et pertinents.

Cette édition présente également beaucoup de méthodes et d'encadrés destinés à améliorer l'apprentissage de l'étudiant et à fournir un outil d'enseignement polyvalent.

Des objectifs variés et actuels

Cet ouvrage poursuit différents objectifs comme fournir une base solide aux principes fondamentaux de la chimie ; développer une bonne approche de l'évaluation de l'exactitude et de la précision des données expérimentales et affiner ces estimations en appliquant les méthodes statistiques aux données analytiques ; introduire des techniques récentes et classiques ; développer les aptitudes nécessaires pour résoudre des problèmes analytiques quantitatifs et créer des simulations de phénomènes chimiques ; et enfin, enseigner une pratique de laboratoire en vue d'obtenir des résultats analytiques de qualité.

Traduction et révision scientifique de la 9e édition par Claudine Buess-Herman, Josette Dauchot et Thomas Doneux

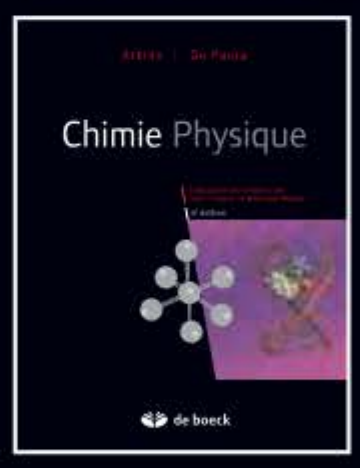
Claudine Buess-Herman possède un doctorat en Sciences Chimiques. Elle est professeur ordinaire à la Faculté des Sciences de l'Université Libre de Bruxelles et directrice du Service de Chimie Analytique et Chimie des Interfaces (CHANI).

Josette Dauchot possède un doctorat en Sciences Chimiques. Elle est actuellement retraitée.
Elle fut chargée de Recherches du Fonds National de la Recherche Scientifique et chef de travaux à l'Université Libre de Bruxelles.

Thomas Doneux est docteur en Sciences Chimiques, et actuellement Chargé de Cours à la Faculté des Sciences de l'Université Libre de Bruxelles.

- **Une iconographie importante**
- **Un texte plus lisible et convivial**
- **Grâce à une subdivision en parties, grande flexibilité pour l'utilisation de son contenu**
- **Un chapitre inédit sur la spectrométrie de masse**
- **De nouveaux exercices, exemples, applications, problèmes et feuilles de calculs**

Chez le même éditeur



NOTO
VERSION NUMÉRIQUE

http://noto.deboeck.com : la version numérique de votre ouvrage
- 24h/24, 7 jours/7
- Offline ou online, enregistrement synchronisé
- Sur PC et tablette
- Personnalisation et partage

de boeck
ISBN : 9782804190712
9 782804 190712
SKOOG

Conception graphique : Primo&Primo®
illu : © Belkin & Co - Fotolia.com
Buckminsterfullerene by Mike Jewett from The Noun Project

www.deboeck.fr