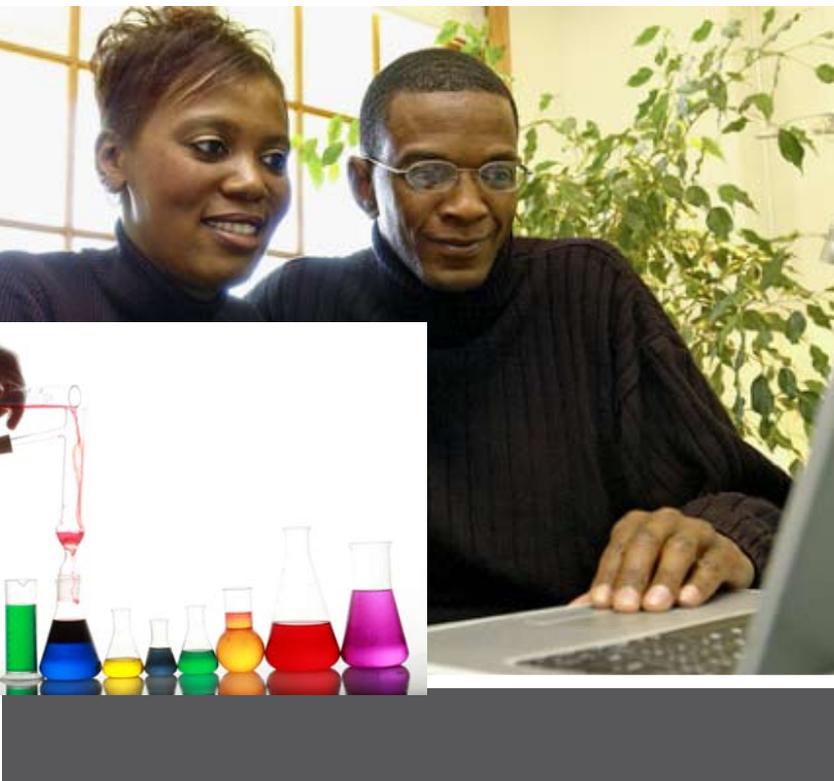


# Chimie 3

## Analyse chimique volumétrique



Par Prof. P.M. **Shiundu**



African Virtual university  
Université Virtuelle Africaine  
Universidade Virtual Africana



## NOTE

Ce document est publié sous une licence *Creative Commons*.  
[http://en.wikipedia.org/wiki/Creative\\_Commons](http://en.wikipedia.org/wiki/Creative_Commons)

Attribution

<http://creativecommons.org/licenses/by/2.5/>

License (abréviation « cc-by »), Version 2.5.



## TABLE DES MATIÈRES

I.	Chimie 3, Analyse chimique volumétrique	3
II.	Prérequis / connaissances préalables nécessaires	3
III.	Volume horaire / temps	4
IV.	Matériel didactique	4
V.	Justification / importance du module	5
VI.	Contenu	6
	6.1 Contour / Grandes lignes	6
	6.2 Plan	6
	6.3 Représentation graphique	8
VII.	Objectifs généraux	9
VIII.	Objectifs spécifiques aux activités d'apprentissage	9
IX.	Pré-évaluation	12
X.	Concepts clés (glossaire)	17
XI.	Lectures obligatoires	19
XII.	Ressources obligatoires	21
XIII.	Liens utiles	23
XIV.	Activités d'enseignement et d'apprentissage	30
XV.	Synthèse du module	142
XIV.	Évaluation sommative	143
XVII.	Références bibliographiques	146
XVIII.	Auteur du module	147



# I. Chimie 3, Analyse chimique volumétrique

Prof. P.M. Shiundu, Université de Nairobi



## II. Connaissances préalables nécessaire

### Module 1

**Introduction à la Chimie – Structure atomique et Réactions chimiques.**

**Connaissances spécifiques nécessaires :**

- \* Molécules et Composés
- \* Calcul de la composition centésimale.
- \* La mole et son utilisation dans le cadre des calculs relatifs aux réactions chimiques.
- \* Écriture d'équations balancées des réactions acido-basiques.
- \* Méthodes d'écritures d'équations balancées.

### Modules 2

**Introduction à la chimie générale — la cinétique chimique, la thermodynamique et la chimie des solutions.**

**Connaissances spécifiques nécessaires :**

- \* Distinction entre réactions réversibles et réactions irréversibles.
- \* Calcul des constantes d'équilibre et de concentrations.
- \* Reconnaissance et utilisation appropriée des unités de concentration.



### III. Temps

120 heures (+20)

Unité	Sujet	Nombre d'heures approximatif
Unité I	L'échantillonnage et l'analyse statistique des données	25 Heures
Unité II	Fondements de l'analyse chimique volumétrique, l'équilibre chimique, les réactions acido-basiques et les titrages	50 Heures
Unité III	Les réactions et titrages d'oxydoréduction	25 Heures
Unité IV	Les équilibres complexes et les titrages complexométriques	20 Heures

### IV. Matériels didactiques

Afin de mener à bien les activités d'apprentissage de ce module vous aurez besoin d'une connexion à Internet afin d'accéder et/ou utiliser :

- Le CD-ROM et l'internet :
- L'instruction assistée par ordinateur (IAO);
- Le contenu multimédia (y compris les vidéoconférences);
- La librairie électronique et l'utilisation de base de données;
- L'environnement d'apprentissage intégré; et
- Les manuels et ouvrages de référence recommandés (comprenant du matériel d'apprentissage sur internet)





## V. Justification et importance du module

Les chimistes utilisent généralement des symboles normalisés et des équations pour consigner les résultats de leurs mesures et leurs observations. La plupart des données obtenues dans le cadre de la chimie sont qualitatives et/ou quantitatives. Ce module est consacré aux outils et techniques d'analyse chimique quantitative. Les valeurs obtenues lors des analyses quantitatives sont toujours entachées d'erreur. Connaître la façon de déterminer cette incertitude est tout aussi important que de connaître le résultat final de l'analyse. Ceci s'explique par le fait que disposer de données peu précises équivaut à n'avoir aucune information. Une unité de ce module traite des façons de minimiser les incertitudes dans les mesures quantitatives. D'autres techniques analytiques et les principes qui les sous-tendent sont étudiés dans ce module et comprennent le titrage. Le titrage est basé sur la mesure des concentrations de substances, qui donne au chimiste la possibilité d'entreprendre une étude quantitative des réactifs et des produits dans une réaction chimique. Cette étude est connue sous le nom de la stœchiométrie d'une réaction.





## VI. Contenu

### 6.1 Grandes lignes

Ce module porte sur des sujets qui sont fondamentaux en *chimie analytique*, la branche de la chimie qui traite des aspects qualitatifs et quantitatifs de l'analyse chimique. Dans ce module, nous examinons les aspects quantitatifs de réactions en solution aqueuse. Ces dimensions quantitatives sont parfois dénommées la stœchiométrie des solutions. L'accent sera mis sur l'analyse chimique volumétrique et plus particulièrement le titrage, qui est l'une des techniques pour l'étude de la stœchiométrie des solutions. Par le biais de titrage, les études quantitatives des réactions de neutralisation acido-basiques seront traitées. En outre, un examen des concepts de base de l'équilibre chimique et plus particulièrement des équilibres acido-basiques sera également fait. En prélude à l'ensemble des sujets évoqués, la notion de fiabilité des mesures quantitatives telles que *les procédures d'échantillonnage*, *l'incertitude* ainsi que *le traitement statistique* et *la présentation* des résultats expérimentaux sera discutée.



### 6.2 Plan

#### Unité I : L'échantillonnage et l'analyse statistique des données (25 heures)

- Des stratégies appropriées d'échantillonnage
- Traitement statistique des données
- Paramètres statistiques
- Tests statistiques
- Propagation des erreurs dans les calculs



**Unité II : Principes fondamentaux de l'analyse chimique volumétrique, Équilibre chimique, et réactions acido-basiques et titrages (50 heures)**

- Introduction aux équilibres chimiques : types d'équilibres
- Définition des acides et des bases de Brønsted
- Équilibre acido-basique monoprotique
- Distinction entre acide forts et base forte
- Distinction entre acide faible et base faible
- Analyse volumétrique et principes du titrage
- Titrage acido-basique monoprotique
- Équilibre acido-basique polyprotique et titrages

**Unité III : Les réactions d'oxydoréduction et titrages (25 Heures)**

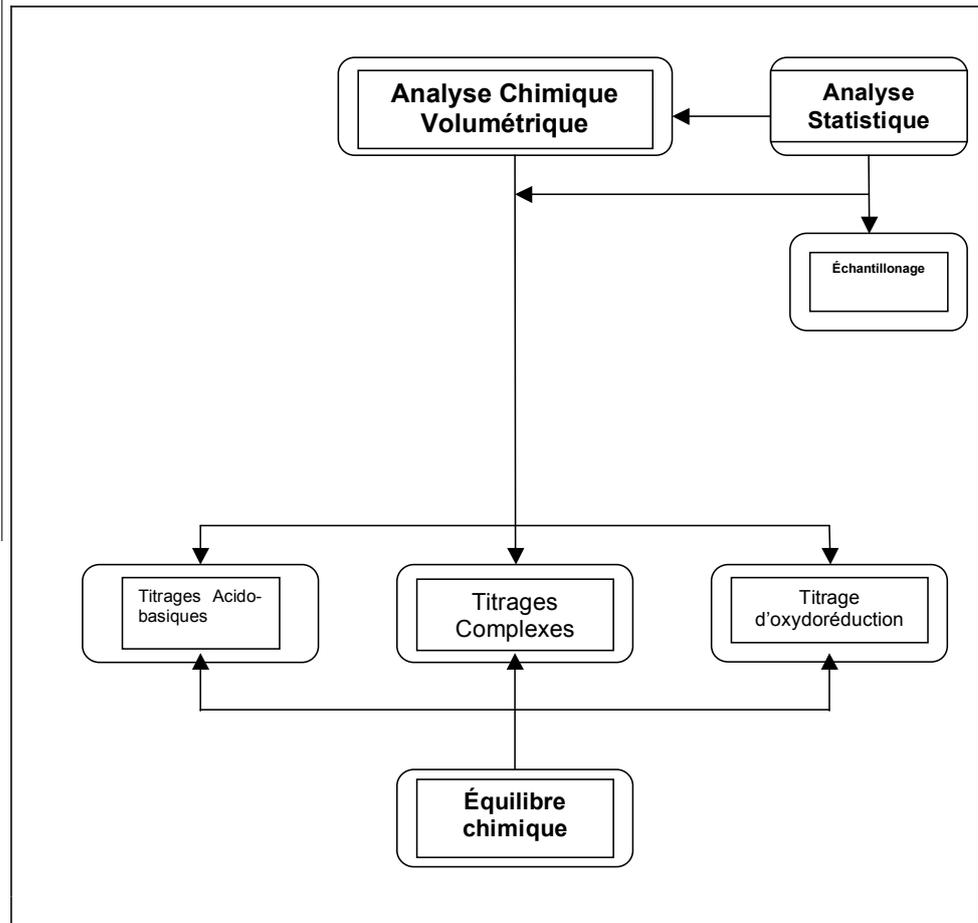
- Définition des réactions d'oxydoréduction
- Reconnaissance des équations d'oxydoréduction
- Définition des agents oxydants et réducteurs (avec des exemples)
- Identification des agents oxydants et réducteurs
- Calculer le degré d'oxydation (règles) avec des exemples
- Équilibrer les équations d'oxydation/de réduction
- Titrages d'oxydation/de réduction

**Unité IV : Équilibres complexes et titrages complexométriques (20 Heures)**

- Concepts et terminologies dans les équilibres complexes
- Équilibre d'une réaction étape par étape et applications
- Titrages complexométriques et les calculs connexes (voir Module 11)



### 6.3 Organisation graphique





## VII. Objectifs généraux

L'objectif global de ce cours est d'initier l'étudiant aux concepts fondamentaux de la chimie analytique avec un accent particulier sur l'analyse chimique volumétrique. Le module est conçu pour familiariser l'étudiant avec les principes qui sous-tendent la réactivité chimique des différents types de réactions chimiques. Les théories, les concepts de l'analyse volumétrique et les mesures de données en chimie analytique sont étudiés. Un accent particulier est mis sur l'application des principes de base des équilibres chimiques aux réactions acido-basiques, les réactions de précipitation, les réactions d'oxydoréduction (transfert d'électrons), et les réactions d'ions complexes. Nous allons étudier plus en détail les aspects quantitatifs des titrages acido-basiques.

## VIII. Objectifs spécifiques d'apprentissage (Objectifs d'enseignement)

### Unité I : L'échantillonnage et l'analyse statistique des données

À la fin de cette unité, l'élève devrait être capable de :

- Définir et utiliser le concept d'échantillonnage pour l'analyse chimique quantitative.
- Définir et distinguer les différents types d'erreurs rencontrées dans les mesures quantitatives expérimentales.
- Expliquer la différence entre *exactitude* et *précision*.
- Effectuer une analyse statistique de base de données expérimentale incluant des statistiques descriptives.

### Unité II : Principes fondamentaux de l'analyse chimique volumétrique, Équilibre chimique, réactions acido-basiques et titrages

À la fin de cette unité, l'élève devrait être capable de :

- Reconnaître les acides et les bases en utilisant les concepts d'acides et des bases de Brønsted-Lowry et de Lewis.
- Utiliser les théories d'acide-base pour faire la distinction entre acide fort et faible ainsi que base forte et faible.
- Utiliser le concept d'équilibres d'acide diprotique ou polyprotiques et faire les calculs reliés.
- Expliquer les concepts de base des équilibres acido-basiques et effectuer les calculs associés.
- Appliquer les principes généraux de l'équilibre chimique aux précipitations, aux réactions acido-basiques et de complexation, ainsi qu'aux titrages.



- Définir et appliquer les principes et les étapes nécessaires aux équilibres acido-basiques et aux équilibres de solubilité
- Évaluer le pH au cours des titrages acido-basiques.

### Unité III : Les réactions d'oxydoréduction et titrages

À la fin de cette unité, l'élève devrait être capable de :

- Définir et décrire le concept de réactions d'oxydoréduction, avec des exemples.
- Écrire et équilibrer des équations des réactions d'oxydoréduction.
- Réaliser des expériences de titrage d'oxydoréduction et les calculs associés.

### Unité IV : Équilibres complexes et titrages complexométriques

À la fin de l'unité, l'étudiant sera capable de :

- Définir et comprendre l'utilisation de la terminologie pertinente dans les équilibres d'ions complexes.
- Décrire et expliquer les principes fondamentaux des équilibres complexes et des réactions d'équilibre étapes par étapes.
- Appliquer les principes de l'équilibre chimique aux titrages complexométriques.
- Réaliser des titrages complexométriques et les calculs connexes.

Unité	Objectif (s) d'apprentissage
<b>UNITÉ I : L'échantillonnage et l'analyse statistique des données</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Expliquer la notion de l'échantillonnage en tant que partie intégrante d'analyse de méthodes analytiques.</li> <li>- Identifier et décrire les sources d'erreur d'échantillonnage.</li> <li>- Posséder une connaissance de quelques principes de base importants de l'analyse d'erreur.</li> <li>- Identifier et discuter des différents types et sources d'erreurs expérimentales.</li> <li>- Expliquer et utiliser la notion de chiffres significatifs.</li> <li>- Définir et établir une distinction entre l'erreur absolue et l'erreur relative; erreur aléatoire et erreur systématique;</li> <li>- Décrire la relation entre l'erreur et la probabilité.</li> <li>- Appliquer des statistiques simples et des analyses d'erreur pour déterminer la fiabilité des procédures d'analyse chimique.</li> <li>- Incrire clairement et correctement les mesures et les incertitudes.</li> </ul>

**UNITÉ II : Principes de l'analyse chimique volumétrique, Équilibres acido-basiques & titrages**

- Effectuer des calculs de la stoechiométrie et le titrage.
- Utilisation des constantes d'équilibre pour les réactions acido-basique.
- Distinguer les titrages d'équivalence et le point final.
- Avoir une connaissance pratique de détection du point final et sa signification.
- Expliquer la dissociation des acides/bases faibles.
- Expliquer et dessiner précisément les courbes de titrage (Courbe pH) des différents types de réactions acido-basiques.
- Expliquer le concept de neutralisation des acides et bases diprotiques.
- Identifier les indicateurs acido-basiques courants et être en mesure de préciser quels sont ceux à utiliser pour des titrages variés.

**UNITÉ III : Réactions d'oxydoréduction et titrages**

- Définir les réactions d'oxydoréduction, oxydation et réduction, le degré d'oxydation.
- Définir les agents oxydants et réducteurs avec des exemples.
- Calculer les degrés d'oxydation sur la base des règles d'attribution.
- Connaître les étapes nécessaires pour équilibrer les réactions d'oxydoréduction dans des solutions acides et basiques.
- Procéder aux expériences de titrage d'oxydoréduction et les calculs associés.

**UNITÉ IV : Équilibres complexes et titrages complexométriques**

- Comprendre le concept des processus d'équilibrage par étapes.
- Définir et discuter des équilibres d'acides polyprotiques et titrages.
- Comprendre le concept de titrages complexométriques et leurs applications.



## IX. Pré-évaluation

### Titre de la Pré-évaluation

#### Révision des concepts de chimie sur les mesures, les réactions chimiques et la stoechiométrie.

**Justification :** La science et la technologie comptent beaucoup sur la détermination des propriétés physiques et chimiques des matériaux car ces éléments sont essentiels pour définir la nature des substances ou de les quantifier. Certains des concepts concernés par les mesures tels que la masse, le volume, la concentration que vous auriez dû étudier dans les modules antérieurs. Il y en a d'autres que vous allez rencontrer pour la première fois dans ce module, qui ont à voir avec la détermination de l'identité d'une substance basée sur l'analyse quantitative. L'ensemble des questions de pré-évaluation ci-dessous visent à vous aider à évaluer votre niveau de maîtrise des concepts sur des mesures qui sont le plus souvent utilisés par les chimistes pour déterminer une propriété chimique spécifique. Quelques questions qui seront nouvelles pour vous ont été incluses. Ces questions ont pour but de vous donner une idée de ce à quoi s'attendre dans ce module qui traite de divers aspects de l'analyse volumétrique.

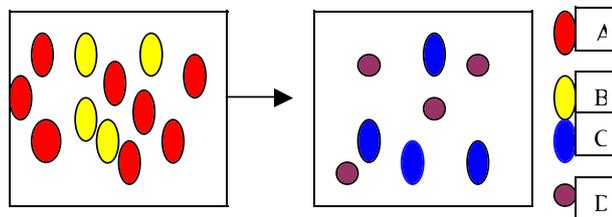
### Questions

Pour chacun des éléments de test suivants, sélectionnez l'option que vous pensez être la bonne.

1. Chaque réponse ci-dessous décrit un ion par son nom et sa formule chimique. Aussi, chaque ion est classé comme monoatomique ou polyatomique et comme un anion ou un cation. Quelle proposition est incorrecte?
  - A. carbonate,  $\text{CO}_3^{2-}$ , anion polyatomique
  - B. ammonium,  $\text{NH}_4^+$ , cation polyatomique
  - C. magnésium,  $\text{Mg}^{2+}$ , cation monoatomique
  - D. hydroxyde,  $\text{OH}^-$ , cation monoatomique
  - E. sulfite,  $\text{SO}_3^{2-}$ , anion polyatomique.
2. Un nombre égal de moles de compositions différentes
  - A. peut ou ne peut pas avoir le même nombre d'atomes
  - B. a le même nombre de molécules
  - C. a des poids égaux
  - D. a le même nombre d'atomes
  - E. A & B



3. Que comprenez-vous du terme « masse moléculaire de la molécule »?
- La somme des masses atomiques, en grammes, de tous les atomes de la molécule.
  - La masse, en grammes, de la molécule.
  - Le poids moléculaire, en grammes, d'une substance.
  - La masse, en grammes, de l'atome le plus lourd dans la molécule.
4. Calculez la masse moléculaire de NaCl
- 58
  - 23
  - 35
  - 28
  - 51
5. Toutes les substances énumérées ci-dessous sont des fertilisants qui enrichissent le sol en azote. Laquelle est la source la plus riche en azote sur une base de pourcentage de masse
- Urée ( $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ )
  - Nitrate d'ammonium,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$
  - Guanidine,  $\text{HNC}(\text{NH}_2)_2$
  - Ammoniaque,  $\text{NH}_3$
  - Nitrate de potassium,  $\text{KNO}_3$
6. Qu'ont en commun 2.4 moles de CO et de  $\text{CO}_2$ ?
- même masse
  - contiennent la même masse de carbone et d'oxygène
  - contiennent la même masse d'oxygène
  - contiennent le même nombre de molécules
  - contiennent le même nombre total d'atomes
7. Laquelle des équations suivantes représente le mieux la réaction montrée dans le diagramme ci-dessous? Il est possible de répondre par simple élimination.



- $8A + 4B \rightarrow C + D$
- $4A + 8B \rightarrow 4C + 4D$
- $2A + B \rightarrow C + D$
- $4A + 2B \rightarrow 4C + 4D$
- $2A + 4B \rightarrow C + D$

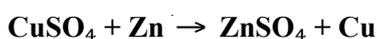


8. Parmi les propositions suivantes, laquelle peut être utilisée pour mesurer avec plus de précision un volume de liquide?
- A. Bécher B. Cylindre gradué C. Burette D. Bouteille E. Toutes
9. Comment préparer 750 ml de solution de 0.5 M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à partir de 2.5 M de solution de base de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ?
- A. en mélangeant 250 ml de la solution de base avec 500 ml d'eau  
 B. en mélangeant 150 ml de la solution de base avec 600 ml d'eau  
 C. en mélangeant 600 ml de la solution de base avec 150 ml d'eau  
 D. en mélangeant 375 ml de la solution de base avec 375 ml d'eau
10. Si la concentration en ions  $\text{H}^+$  dans une solution aqueuse est  $2.5 \times 10^{-4}$  alors
- A. son pH est inférieur à 7  
 B. la solution est acide  
 C. son pH est supérieur à 7  
 D. sa concentration en  $\text{OH}^-$  est inférieure à la concentration en  $\text{OH}^-$  d'une solution neutre.  
 E. Toutes les réponses.
11. Qu'entendez-vous par le terme « analyse quantitative »?
- A. consiste à déterminer les différents éléments constitutifs d'un échantillon donné.  
 B. entraîne le calcul de la quantité relative ou absolue d'un analyte dans un échantillon donné  
 C. consiste à ajouter du volume mesuré d'une concentration connue de réactif dans une solution de la substance à doser (analyte).  
 D. consiste à déterminer le niveau de pureté d'un analyte.  
 E. consiste à déterminer la qualité d'un échantillon.
12. Lequel des énoncés suivants ne décrit pas de manière appropriée une étape du processus de titrage?
- A. Avant que le point d'équivalence soit atteint, le volume d'un réactif ajouté à l'analyte ne rend pas la réaction complète (quand il y a excès de l'analyte).  
 B. Au point d'équivalence, le réactif ajouté est le montant qui est chimiquement équivalent à la quantité de substance étant déterminée (analyte).  
 C. Après le point d'équivalence, la quantité de réactif ajoutée est plus élevée que la quantité de substance étant déterminée.  
 D. Après le point d'équivalence, la quantité de réactif ajoutée ne peut être supérieure à la quantité de substance déterminée.  
 E. Au début d'un titrage, le nombre de moles du réactif ajouté est toujours inférieur à celle de l'analyte présent (lors d'un excès de l'analyte).



13. Laquelle des propositions suivantes est correcte à propos du titrage d'un acide polyprotiques faible, comme l'acide orthophosphorique ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), avec une base forte comme  $\text{NaOH}$ ?
- La courbe de titrage de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  a seulement un point d'équivalence.
  - La courbe de titrage de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  a seulement deux points d'équivalence.
  - La courbe de titrage de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  a seulement trois points d'équivalence.
  - La courbe de titrage de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  n'a aucun point d'équivalence.
  - La courbe de titrage de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  a seulement sept points d'équivalence.
14. Laquelle des réactions suivantes n'est pas une oxydoréduction?
- $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{BaCl}_2 \rightarrow \text{BaSO}_4 + 2\text{HCl}$
  - $\text{CuSO}_4 + \text{Zn} \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{Cu}$
  - $2\text{NaI} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{NaCl} + \text{I}_2$
  - $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$
  - Aucune

**Répondez aux questions 15 à 18 en vous référant à l'équation chimique suivante :**



15. Lequel des agents suivants est réducteur si la réaction est une oxydoréduction?
- $\text{CuSO}_4$
  - $\text{Zn}$
  - $\text{ZnSO}_4$
  - $\text{Cu}$
  - la réaction n'est pas une oxydoréduction.
16. Laquelle des espèces suivantes a gagné des électrons?
- $\text{CuSO}_4$
  - $\text{Zn}$
  - $\text{ZnSO}_4$
  - $\text{Cu}$
  - Aucune
17. Quel est le nombre d'électrons gagnés par mole d'agent oxydant?
- 1 mole
  - 2 moles
  - 3 moles
  - 4 moles
  - 0 mole



18. Quel est le nombre d'électrons perdus par l'agent réducteur?

- A. 1 mole
- B. 2 moles
- C. 3 moles
- D. 4 moles
- E. 0 mole

19. Laquelle des réactions suivantes est une oxydoréduction?

- A.  $\text{H}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
- B.  $2 \text{KBr}(\text{aq}) + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2(\text{aq}) \rightarrow 2 \text{KNO}_3(\text{aq}) + \text{PbBr}_2(\text{s})$
- C.  $\text{CaBr}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) \rightarrow \text{CaSO}_4(\text{s}) + 2 \text{HBr}(\text{g})$
- D.  $2 \text{Al}(\text{s}) + 3 \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) \rightarrow \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{aq}) + 3 \text{H}_2(\text{g})$
- E.  $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq}) + \text{HSO}_4^-(\text{aq}) \rightarrow \text{HCO}_3^-(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$

20. Dans la réaction,  $\text{Zn}(\text{s}) + 2\text{HCl}(\text{aq}) \rightarrow \text{ZnCl}_2(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g})$ , quel est le degré d'oxydation de  $\text{H}_2$ ?

- A. +1
- B. -1
- C. 0
- D. +2
- E. -2



### Réponses

- |       |       |
|-------|-------|
| 1. D  | 11. B |
| 2. D  | 12. D |
| 3. A  | 13. C |
| 4. A  | 14. E |
| 5. D  | 15. B |
| 6. D  | 16. A |
| 7. C  | 17. B |
| 8. C  | 18. B |
| 9. B  | 19. D |
| 10. E | 20. C |



## X. Concepts clés (Glossaire)

**Exactitude** : le résultat est le plus près possible de la réponse juste.

**Acide** : substance qui donne des ions hydrogène ( $H^+$ ) en milieu aqueux.

**Base** : substance qui donne des ions hydroxyde ( $OH^-$ ) en milieu aqueux.

**Constante d'ionisation d'une base ( $K_b$ )** : l'équilibre constant pour l'ionisation d'une base.

**Acide (définition de Brønsted)** : substance capable de donner un proton.

**Base (définition de Brønsted)** : substance capable de prendre un proton.

**Équation chimique** : équation qui utilise des symboles chimiques pour indiquer ce qui se produit lors d'une réaction chimique.

**Équilibre chimique** : État dynamique dans lequel la réaction directe et la réaction inverse se font à la même vitesse.

**Réaction chimique** : processus dans lequel une substance (ou des substances) est (sont) transformée(s) en une ou plusieurs nouvelles substances.

**Ion complexe** : ion contenant un cation métallique central relié à une ou plusieurs molécules ou ion.

**Effet d'ion commun** : le déplacement de l'équilibre causé par l'ajout d'un composé ayant un ion en commun avec les substances dissoutes.

**Erreurs systématiques**: Elles sont liées aux conditions expérimentales, notamment aux techniques, modes opératoires et appareils utilisés. En théorie, elles pourraient être évitées grâce à une technique soignée.

**Acide diprotique** : chaque unité d'acide donne deux ions hydrogène sur l'ionisation.

**Point de virage** : le pH au cours duquel l'indicateur change de couleur.

**Constante d'équilibre ( $K_{eq}$ )** : un nombre égal au rapport des concentrations à l'équilibre des produits aux concentrations à l'équilibre des réactifs, chacun élevé à la puissance de son coefficient stoechiométrique.

**Point d'équivalence** : le moment où le nombre de moles d'ions  $H_3O^+$  apportés par la solution acide est égal au nombre de moles d'ions  $OH^-$  apportés par la solution basique.

**Échantillon homogène** : l'échantillon est la même partout.

**Ion oxonium** : le proton hydraté  $H_3O^+$ .



**Erreurs indéterminées** : ce sont des erreurs causées par la nécessité de faire des estimations dans le dernier chiffre d'une mesure, par les imperfections des instruments, etc. ces erreurs peuvent être réduites, mais jamais complètement éliminés.

**Loi d'action de masse** : pour une réaction réversible à l'équilibre et à une température constante, un certain rapport des concentrations de réactifs et de produit a une valeur constante,  $K_{eq}$  (la constante d'équilibre).

**Acide de Lewis** : une substance qui peut accepter une paire d'électrons.

**Base de Lewis** : une substance capable de donner une paire d'électrons.

**Monoacide** : Entité chimique capable de donner un seul proton.

**Neutralisation** : une réaction entre un acide et une base. Le fait que le nombre d'ion  $\text{OH}^-$  apportés par la solution basique est égal au nombre d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  apportés par la solution acide.

**Réaction d'oxydation** : la demi-réaction qui implique la perte d'électrons.

**Réaction d'oxydoréduction** : une réaction qui implique le transfert d'électron (s) ou le changement de l'état d'oxydation des réactifs.

**Agent oxydant** : une substance qui peut accepter des électrons d'une autre substance ou d'augmenter le degré d'oxydation d'une autre substance.

**pH** : le logarithme négatif de la concentration en ions hydrogène.

**Précision** : la reproductibilité d'un ensemble de données; une mesure de la capacité à obtenir le même nombre (pas nécessairement le nombre correct) dans chaque essai.

**Réaction d'oxydoréduction** : une réaction dans laquelle il y a soit un transfert d'électrons ou un changement dans le degré d'oxydation des substances participantes à la réaction.

**Agent réducteur** : une substance qui peut donner des électrons à une autre substance ou diminuer le degré d'oxydation d'une autre substance.

**Échantillon représentatif** : un échantillon dont le contenu possède les mêmes caractéristiques que le système à partir duquel il est extrait.

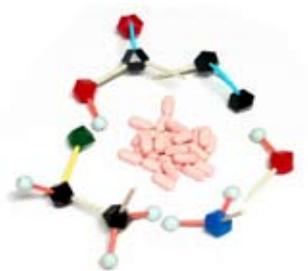
**Échantillonnage** : C'est la sélection d'une partie d'un tout. il est utilisé pour décrire les processus impliqués dans la recherche d'un nombre raisonnable de matériels qui est représentatif de l'ensemble.

**Chiffres significatifs** : Ce sont les chiffres connus avec certitude et le premier chiffre incertain

**Solution** : un mélange homogène de deux ou plusieurs substances.

**Solution étalon** : une solution de concentration connue avec précision.

**Stoechiométrie** : l'étude quantitative des réactifs et des produits dans une réaction chimique



## XI. Lectures obligatoires

### Lecture #1

**Complete reference:** Voir le fichier PDF intitulé "Acid-Base-titrages et équilibres"

**Résumé :** C'est un livre de 48 pages intitulé « un Chem 1 texte de référence par Stephen K. Lower de l'université Simon Fraser » ; une ressource de base libre. Le texte fournit une documentation détaillée sur l'équilibre chimique et les calculs relatifs aux acide et bases

**Fondement du choix :** Ce livre fournit une bonne documentation sur le traitement quantitatif des équilibres acide-base et propose une étude détaillée des titrages acide-base. Il s'intéresse également à la propriété neutralisante des acide et des bases et explique le traitement graphique des problèmes relatifs acides et aux bases.

### Lecture #2

**Complete reference:** Voir le document "Introduction à la chimie acide-base"

**Résumé :** C'est un livre de 19 pages intitulé « La Chimie : 1 texte de référence » de Stephen K. Lower de l'université Simon Fraser ; une ressource de base libre. Le texte permet d'avoir une bonne maîtrise des connaissances dans le domaine de l'introduction à la chimie des acides et des bases

**Justification :** Le livre explicite clairement les concepts relatifs aux acides et aux bases et met l'accent surtout sur les aspects qualitatifs, les définitions et les concepts fondamentaux de la chimie des acides et des bases

### Lecture #3

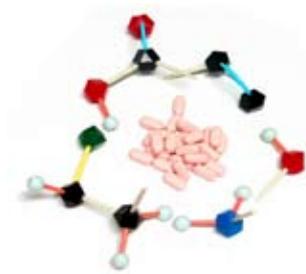
**Référence complète:** Voir le document « matériels et thèmes »

C'est un livre de « à pages intitulé « la chimie : 1 texte de référence » de Stephen K. Lower de l'université de Simon Fraser. C'est une ressource libre. Le texte englobe les thèmes suivants : Unités et dimensions ; La signification de la mesure : exactitude et précision, chiffres significatifs et arrondissement du dernier chiffre, et l'évaluation de la fiabilité des mesures : statistiques simples. Une version de Web du document peut être accédée par l'intermédiaire de

<http://www.stu.ca/person/lower/TUTORIALS/matmeas/>.



**Justification** : Les chapitres, autres que le premier qui a trait aux « unités et dimensions », proposent des éléments de base pour l'unité 1 intitulé « Échantillonnage et analyse statistique des données » de ce module. Ils explicitent, dans les détails, l'erreur commise sur les valeurs mesurées, l'exactitude et la précision, les manières de traiter la dispersion ( moyenne, écart-type, etc. ), l'erreur systématique ; les incertitudes relative et absolue, les chiffres significatifs et les règles d'arrondissement, la dispersion de la moyenne, l'évaluation de la fiabilité des mesures par des statistiques, les intervalles de confiance, l'utilisation de tests statistiques pour prendre des décisions ; etc. Les chapitres mettent principalement l'accent sur aspects qualitatifs, les définitions et les concepts fondamentaux relatifs aux mesures expérimentales des données et de leur traitement.



## XII. Ressources obligatoires

### Ressources #1

**Référence complète:** See ChemLab-Techniques-Titration. PDF sur le site : <https://www.dartmouth.edu/~chemlab/techniques/titration.html>.

**Description :** L'exactitude des résultats obtenus au cours d'une opération de titrage croît avec la diligence avec laquelle est réalisée. Les images fixes ou les photographies fournies ici montrent non seulement les divers appareils requis pour effectuer une titrage réussi mais également les pratiques, les étapes et les précautions nécessaires pour pratique réussie. Ces photos illustrent d'abord l'étape de la préparation de la burette pour l'ajout d'un titrant, la préparation de l'analyte et sa mise dans un flacon erlenmeyer ou un becher ; l'addition d'un indicateur approprié, les précautions nécessaires à prendre au voisinage du point final (si un indicateur est employé) et en fin, par la lecture du volume final sur la burette.

**Justification :** C'est un ensemble illustratif pour les opération de titrage car montrant clairement les différentes à suivre et les précautions à prendre pour un titrage réussi. Parmi les précautions indiquées sur chaque photo, on peut noter la préparation de la burette qui doit se faire de sorte qu'il y ait pas de bulle d'air ni de fuite d'air au début et la marche à suivre, la détermination du volume final, le rinçage des bords du flacon et le bout de la burette pour s'assurer que tout le titrant est additionné à l'analyte, l'ajout goutte à goutte le titrant

### Ressources #2

**Référence complète :** voir [ChemLab-Glassware-Burets.htm](#)

**Description** Les photos illustrent la série d'opérations nécessaires à réaliser étape par étape, pour l'entretien et le bon fonctionnement de la burette, qui est l'appareil de base du titrage. Par ces illustrations claires, vous apprendrez des manières successivement, la façon de remplir correctement la burette, la manière de lever une bulle d'air afin d'empêcher ou de réduire au minimum l'erreur dans les lectures de volume, comment vérifier les fuites dans la burette, faire des lectures précises de volume, ajouter la solution de la burette, employer une pissette pour rincer le bout de la burette et les bords du flacon de titrage.

**Justification :** Dans la pratique, le laboratoire est censé confirmer et illustrer les concepts et idées étudiés ou lus quelque part. Avec les concepts et la chimie étudiés dans ce module, ces illustrations photographiques montrent comment une burette, un composant important du dispositif de titrage fonctionne. Pour qui veut effectuer correctement une opération de titrage, ces illustrations constituent une aide indispensable. Elles décrivent clairement chaque étape du dosage ; depuis le remplissage de la burette jusqu'à l'ajout du titrant. Elles vous apprennent à éviter les erreurs qui pourraient entacher et gâcher votre titrage. Il est à noter qu'en plus de l'erenmeyer, la burette est un appareil essentiel dans le titrage



### Ressource #3

#### Référence complète : *Voir DVAction Digital Video to Assist Chemistry Teachers and Instructors Online.htm*

**Résumé :** DvAction est une vidéo numérique pour aider des professeurs et des instructeurs de chimie en ligne d'Université Northwestern. C'est une apparence narrative visuelle numérique comment effectuer une titration basse acide-forte forte commune d'acide chlorhydrique et d'hydroxyde de sodium using un buret. Le site : <http://qt.nulmedia.northwestern.edu/dvaction/movies/progressive/euc-NU020-026.mov> a environ 80 images et ou des vidéos illustrant de diverses techniques chimiques et vous êtes encouragée à visiter la page Web et à choisir ou passer en revue un article approprié qui est également approprié à ce module. Les options de lecture rapide incluent par titre, équipements, produits chimiques, etc.

**Justification :** Pour n'importe qui qui prend un cours de l'analyse chimique volumétrique, dans laquelle la titration est clef, ce narratve visuel est une nécessité voient. La présentation visuelle numérique est une illustration étape-par-étape colorée du processus complet d'effectuer une titration d'acide-base : droit d'installer l'appareil et de faire le procédé réel de titration à déterminer le point final après l'utilisation d'un indicateur approprié. Le récit visuel qui est fait dans une voix très claire et plaisante également précise les précautions nécessaires requises pour être pris à chaque étape du procédé de titration et montre des bouts d'effectuer un exercice réussi de titration. En plus d'aider des professeurs de chimie et des instructeurs de laboratoire en ligne, c'est une ressource utile pour des étudiants souhaitant voir de première main comment une expérience de titrage reussie est effectivement effectuée.



## XIII. Liens utiles

### Lien utile #1

**Titre :** Le manuel virtuel de Chem 1 sur la matière et les mesures.

**URL :** <http://www.Chem1.com/acad/webtext/matmeasure/index.html>

**Description :** Il s'agit d'un manuel virtuel de chimie générale en ligne sur « **la matière et les mesures** » qui existe sous la forme d'un ensemble de fichiers HTML que les utilisateurs peuvent télécharger. Il donne accès à des documents qui constituent l'essentiel du sujet de l'UNITÉ 1 de ce module qui traite de « **L'échantillonnage et l'analyse statistique des données** ». Ce site permet d'accéder à des ressources relatives aux unités; aux erreurs de mesure; aux chiffres significatifs; à la fiabilité, et aux statistiques simples. Les documents relatifs à ces sous-thèmes est respectivement accessible sur

<http://www.chem1.com/acad/webtext/matmeasure/mm1.html>;

<http://www.chem1.com/acad/webtext/matmeasure/mm2.html>;

<http://www.chem1.com/acad/webtext/matmeasure/mm3.html>;

<http://www.chem1.com/acad/webtext/matmeasure/mm4.html>;

<http://www.chem1.com/acad/webtext/matmeasure/mm5.html>

**Justification :** Ceci est un lien utile, car contient en principe TOUTES les matières qui constituent l'UNITÉ 1 de ce module. Chaque fichier HTML des différents sous-thèmes ci-dessus est assez complet en terme de contenu avec des illustrations qui rendent la lecture agréable. Le sous-thème sur les **erreurs de mesure** est intitulé « Le sens de la mesure : Traitement des erreurs et de l'incertitude dans les mesures »; celui sur des chiffres significatifs est intitulé « La mesure de la matière : les chiffres significatifs et l'arrondissement »; les sous-thèmes sont développés afin d'inclure des exemples de problèmes, le cas échéant, pour une meilleure compréhension et des exercices correspondants afin de tester la compréhension du(des) concept (s) appris. En outre, chaque site dispose d'une section « Ce que vous devriez être en mesure de faire » qui guide l'élève dans ce qu'on attend de lui ou d'elle à la fin de chaque sous-thème.



## Lien utile #2

**Titre :** *Chimie : La science dans son contexte*

**URL :** <http://www.wwnorton.com/chemistry/concepts/ch16.htm>

**Description :** Il s'agit d'un document en ligne de 18 chapitres de chimie intitulé « La chimie : la science dans son contexte ». Chaque chapitre se présente comme un fichier HTML distinct, accessible sur la page d'accueil du site. Chaque chapitre est regroupé en quatre catégories principales, à savoir : vue d'ensemble, didacticiels, équations-clés, mots croisés, et questionnaires. Le chapitre-clé qui est tout à fait pertinent pour ce module est le **Chapitre 16 : L'équilibre dans la phase aqueuse et les pluies acides**. On est également encouragé à lire le reste des chapitres via leurs adresses de sites respectives à titre complémentaire pour ce module. Par exemple, les chapitres 4 et 5 fournissent une documentation sur la stoechiométrie; un sujet utile lors de la réalisation de calculs liés aux titrages. C'est donc la responsabilité de l'étudiant de passer au crible les différents fichiers HTML des divers chapitres complémentaires sur le thème afin de compléter le cours par des lectures obligatoires décrites ailleurs dans ce module autre que le chapitre 16.

**Justification :** Il s'agit d'un manuel électronique/numérique utile et pertinent sur le contenu développé dans ce module. Les étudiants qui souhaitent acquérir des connaissances sur les concepts volumétriques d'analyse chimique, spécifiquement les titrages ainsi que l'équilibre chimique en solution aqueuse, l'hydrolyse des acides et des bases (fortes, faibles, polyprotiques), les ions complexes, les réactions acido-basiques de Brønsted-Lowry, et l'ionisation spontanée de l'eau, trouveront utile le chapitre 16 de ce livre en ligne. Il est structuré de façon très intéressante, donnant des formules et concepts clés qui sont pertinents en matière d'équilibre des phases aqueuses. Il comprend des exemples de problèmes sur chaque sous-thème ainsi que les exercices correspondants, des didacticiels et des questionnaires.

## Lien utile #3

**Titre :** Les acides et les bases : Chimie en ligne

**URL :** [http://www.teachmetuition.co.uk/Chemistry/Acids\\_and\\_Bases/acids\\_and\\_bases.h](http://www.teachmetuition.co.uk/Chemistry/Acids_and_Bases/acids_and_bases.h)

**Description :** Cette section du site de chimie en ligne, fournie par le service montre-moi donne accès à des notes sur des documents qui constituent la partie importante de ce module. Le contenu est spécifique aux acides et aux bases, (les définitions de base, les acides forts et les acides faibles, les principes du pH, le produit ionique de l'eau, le calcul du pH des acides faibles; le calcul de la constante de dissociation ( $K_a$ ) des acides faibles, les courbes de titrage acido-basique, le choix des indicateurs (le papier tournesol, l'orange de méthyle, la phénolphthaléine), et les tampons).



**Justification :** Il s'agit d'un lien utile, car il fournit des éléments qui constituent une partie importante de ce module. En plus, le lien vous propose autant des exemples résolus sur les acides et les bases que des exemples de questions sur la façon de calculer le pH, soit d'une solution acide ou d'une solution basique et devrait constituer une bonne pratique pour l'élève.

#### Lien utile #4

**Titre :** Les ions et l'équilibre; les acides et les bases : Chapitre 16 : Les fondements de la chimie

**URL :** <http://www.chem.ox.ac.uk/vrchemistry/chapter16/pag01.html>

**Description :** Ce site Web constitue un aide-mémoire sur les bases et les acides, sur les calculs des constantes d'équilibre, les constantes de dissociation et de la dissociation de l'eau, l'échelle de pH, la neutralisation, les tampons et le contrôle du pH, les indicateurs acido-basiques et la mesure du pH, les équilibres de solubilité et la catalyse acido-basique. Ces notes font partie d'un cours de chimie préuniversitaire en ligne, et forment une partie du volet « Chimie virtuelle » du département de chimie de l'université d'Oxford. Elles sont basées sur un extrait du livre « Chemistry, Matter and the Universe » de Richard E Dickerson et Irving Geis, utilisé avec permission. Les plug-ins Shockwave (pour Flash et Director) et CHIME sont requis pour voir les animations multimédias et 3D des molécules.

**Justification :** Cette ressource contient des informations utiles sur divers aspects du volet « Les ions et l'équilibre : les acides et les bases ». La couverture comprend la signification d'acide et de base, les différences entre les acides forts et les acides faibles; les indicateurs acido-basiques; les équilibres de solubilité, les acides forts et les bases fortes; les polyacides; les réactions de neutralisation, et l'échelle de pH. En outre, la ressource contient de nombreux exemples de questions sur les différents aspects des acides et des bases ainsi que des calculs avec les constantes d'équilibre.

#### Lien utile #5

**Titre :** Expérience de titrage d'oxydoréduction

**URL :** <http://www.chem.iastate.edu/group/Greenbowe/sections/projectfolder/flashfiles/>

**Description :** Il s'agit d'une animation interactive qui permet à l'utilisateur de participer à des expériences de **titrage** d'oxydoréduction (manganate de potassium avec le fer (II), dichromate de potassium avec l'étain (II), et iode avec le trioxyde de disulfure). Le but de ces expériences est de calculer la molarité des agents réducteurs, à partir des équations et des données fournies. L'animation est fournie par Thomas J Greenbowe de l'Iowa State University Chemical Education Research Group. Macromedia Flash est requis pour visualiser la simulation.



**Justification** : Ceci est une ressource utile et interactive d'animation qui aide l'élève à participer à trois expériences de titrage d'oxydoréduction. Il procure à l'élève la possibilité de calculer la molarité de l'agent réducteur pour chacune des trois expériences au cours d'un exercice de titrage redox.

#### Lien utile #6

**Titre** : L'équilibre: Les acides et les bases

**URL** : <http://www2.ucdsb.on.ca/tiss/stretton/CHEM2/acidx.htm>

**Description** : Ce site créé par Tom Stretton de l'École secondaire Thousand Island fournit des notes de préparation aux études universitaires en chimie. Les notes couvrent; les définitions d'Arrhénius et de Brønsted-Lowry des acides et des bases, les acides faibles; l'échelle de pH, l'échelle de pOH; l'équilibre des acides et des bases de Brønsted, les concentrations d'ions; les bases faibles; les solutions contenant des ions qui ne s'hydrolysent pas significativement, les solutions tampons; le pH d'une solution tamponnée, le calcul du pH d'une solution tamponnée, l'analyse volumétrique; les solutions standard; le pourcentage de pureté d'un échantillon; les courbes de titrage; le titrage d'un acide faible par une base forte; le titrage d'une base faible par un acide fort; les acides polyprotiques, et le calcul des  $[H]$  et  $[A^{2-}]$  pour un acide diprotique faible.

**Motif** : Cette ressource comprend 28 documents HTML couvrant divers aspects de la chimie des solutions acido-basiques. La présentation claire, étape par étape, du cours rend l'apprentissage et la compréhension des concepts agréables. Certains fichiers HTML contiennent des exercices de « suivi » à la fin des notes de cours, qui par conséquent devraient se révéler utiles à l'étudiant. Il y a un fichier HTML qui contient uniquement des questions de révision sur l'unité acide-base afin d'aider l'élève à mettre en pratique ses connaissances.

#### Lien utile #7

**Titre** : La théorie acido-basique : Analyse quantitative

**URL** : <http://chemistry.olivet.edu/classes/chem301/pdf/Acid%20BaseTheory.PDF>

**Description** : Cette ressource comprend des notes issus d'un cours d'analyse quantitative proposé par la Division de chimie de l'Olivet Nazarene University. Ce cours porte sur la théorie acido-basique, y compris celle d'Arrhénius, de Lewis et les définitions de Brønsted, le pH, l'ionisation de l'eau, l'ionisation des acides et des bases faibles, l'hydrolyse, les courbes de titrage, et les domaines connexes. Le document est en format PDF, ce qui nécessite le logiciel Adobe Acrobat Reader pour les visualiser.



**Justification** : Ce fichier PDF est une ressource utile pour les élèves désirant obtenir une meilleure compréhension de la façon d'appliquer les différentes notions et théories acido-basiques dans la résolution de problèmes pratiques tels que la réalisation de calculs de courbes de titrage. Il fournit des illustrations claires, étape par étape, sur la façon d'effectuer des calculs de courbes de titrage; donne des conseils/approches pratiques sur la façon de calculer le pH lors d'un exercice de titrage; et fournit des exemples de questions traitant des calculs de pH de diverses combinaisons acido-basiques.

#### **Lien utile #8**

**Titre** : Réactions chimiques : les acides et les bases

**URL** : <http://dwb.unl.edu/Teacher/NSF/C12/C12.html>

**Description** : Ce site contient l'un des cours de chimie en ligne de deuxième cycle pour les enseignants au secondaire appuyé par la National Science Foundation (NSF), É.-U.. Il fournit des informations détaillées sur les acides et les bases. Les sujets abordés comprennent la théorie acido-basique; les anhydrides d'acides; les anhydrides de bases; la concentration; la dissociation des acides et des bases fortes; les tampons; la neutralisation; les titrages; les indicateurs, etc. La ressource comprend également : la relation entre les acides et les bases en sciences et en mathématiques; des simulations; des activités pratiques, des applications de la chimie acido-basique (pratique, industrielle, environnementale); l'histoire des acides et des bases, la sécurité, les idées fausses les plus communes; des démonstrations pratiques; et des expériences. Il y a des questionnaires après l'explication de chaque concept.

**Justification** : Il s'agit d'un ensemble de notes à lire absolument, car il couvre une partie importante de ce module. En plus des principes fondamentaux régissant les réactions acido-basiques, les notes fournissent des informations générales utiles sur des applications importantes des acides et des bases dans la vie réelle. Le site fournit également des liens utiles à un programme simple de calculs pour générer des courbes de titrage pour n'importe quel acide qui réagit avec une base forte, et un acide faible avec une base forte à des fins d'illustration.



### Lien utile #9

**Titre : Principes chimiques : La quête de la connaissance : deuxième édition**

**URL : <http://www.whfreeman.com/chemicalprinciples/>**

**Description :** Il s'agit d'un site d'accompagnement pour le livre « Chemical Principles: a Quest for Insight », deuxième édition (publiée par WH Freeman). Ce site a été développé pour servir de ressource supplémentaire gratuite pour les étudiants et les enseignants en utilisant le manuel. Il comprend les descriptions du chapitre, des graphiques vivants, des animations, des vidéos, des visualisations de biologie moléculaire, des simulations, des exercices et des liens vers des sites connexes.

Les thèmes abordés sont : les atomes (le monde quantique), les liaisons chimiques, la forme tridimensionnelle et la structure moléculaire, les propriétés des gaz, des liquides et des solides, la thermodynamique (première, deuxième et troisième loi), les équilibres physiques, les équilibres chimiques, les acides et les bases, les équilibres aqueux, l'électrochimie, la cinétique chimique, les éléments (les quatre premiers et les quatre derniers groupes principaux), les éléments du bloc des métaux de transition, la chimie nucléaire et la chimie organique (les hydrocarbures et les groupements fonctionnels). Beaucoup de ressources requièrent des plug-ins Macromedia Shockwave Player (version 8.5 ou supérieure), Macromedia Flash Player (version 6.0 ou supérieure), Apple QuickTime (version 5.0 ou supérieure), et Adobe Acrobat (version 6 ou supérieure).

**Justification :** Ce site Web est conçu pour aider l'élève à réviser les concepts clés du manuel; « Chemical Principles 2e, the Quest for Insight » de Peter Atkins et Loretta Jones » à travers des exercices interactifs et des outils d'apprentissage. Les ressources du manuel sont organisées par chapitres et par thèmes. Les chapitres pertinents pour ce module sont : le chapitre 9 — les équilibres chimiques, le chapitre 10 – les acides et les bases, et le Chapitre 11 – les équilibres aqueux. Ces chapitres pertinents devraient donc être sélectionnés pour accéder aux ressources correspondantes.



### Lien utile #10

**Titre : Les acides et les bases : une introduction**

**URL :** [http://www.visionlearning.com/library/module\\_viewer.php?mid=58](http://www.visionlearning.com/library/module_viewer.php?mid=58)

**Description :** Le guide Visionlearning des acides et des bases, rassemble un ensemble de documents écrits à l'interne avec des nouvelles et des articles provenant d'ailleurs sur le Web. La première page donne un bref aperçu sur les acides, les bases, le pH et la neutralisation, et contient des liens vers des articles sur les chimistes associés au domaine (Arrhenius, Brønsted), des expériences virtuelles, et des reportages des médias sur les acides et les bases. Des liens, vers d'autres ressources de chimie sur le Web, tant dans le domaine, que couvrant des sujets plus généraux, sont également fournis. Le site est également disponible en espagnol.

**Justification :** Fournit une introduction facile à lire sur les perspectives historiques des acides/bases et est écrit de manière très simple et très intéressante; donnant une bonne discussion sur les diverses théories qui existent sur les acides/bases. Fournit des liens utiles pour constituer un excellent ensemble très complet de didacticiels détaillant la chimie des acides/bases, y compris des tests pratiques.



## XIV. Activités d'apprentissage

### Activité d'apprentissage # 1

#### Titre : Échantillonnage et Analyse statistique des données

#### Objectifs d'apprentissage spécifiques

- Décrire et expliquer l'importance du concept « *d'échantillonnage* » dans les méthodes d'analyse statistique.
- Décrire et discuter les sources et les types d'erreurs d'échantillonnage et l'incertitude des mesures.
- Acquérir les techniques de manipulation des nombres associées aux mesures : notation scientifique et chiffres significatifs.
- Expliquer le concept de validation des données (ou élimination) et la comparaison des mesures.
- Appliquer des notions de statistique et d'analyse d'erreurs afin de déterminer la fiabilité des mesures chimiques et des données.

#### Sommaire de l'activité d'apprentissage

Cette activité comporte deux sujets d'étude distincts : *Échantillonnage* et *Analyse statistique des données*. Sous « *Échantillonnage* », vous serez initiés au concept et au défi de l'échantillonnage comme moyen d'acquérir un échantillon de laboratoire représentatif du spécimen d'origine. À la fin de la sous-section « *Échantillonnage* », vous pourrez non seulement comprendre que la méthode d'échantillonnage choisie par un analyste soit une partie intégrante de toute méthode analytique, mais vous découvrirez aussi que c'est généralement la partie la plus difficile à définir lors d'un processus d'analyse. Une autre étape très importante de toute méthode analytique est *l'évaluation des résultats*, au cours de laquelle des épreuves statistiques (par exemple, des quantités décrivant une distribution de données mesurées expérimentalement) sont toujours effectuées pour déterminer la confiance dans les données expérimentales acquises. Dans la dernière partie de cette activité, vous serez initiés aux défis rencontrés par un chimiste lorsqu'il s'agit de déterminer l'incertitude associée à chaque mesure au cours d'un processus d'analyse chimique, dans le but de déterminer le résultat le plus probable. Vous serez initiés aux façons de décrire et de réduire, si nécessaire, cette incertitude dans les mesures par le biais de techniques statistiques.



## Concepts clés

**Exactitude** : Indique à quel point la valeur mesurée d'une quantité correspond à sa « vraie » valeur.

**Erreurs déterminées** : ce sont des erreurs, qui sont souvent qualifiées de « biaisées ». En théorie, elles pourraient être éliminées par l'utilisation d'une technique minutieuse.

**Analyse de l'erreur** : Étude de l'incertitude des mesures physiques.

**Erreurs indéterminées** : ce sont des erreurs causées par la nécessité de faire des estimations dans le dernier chiffre d'une mesure, par le bruit de fond présent généré par les instruments, etc. Ces erreurs peuvent être réduites, mais jamais complètement éliminées.

**Moyenne ( $m$ )** : Définie mathématiquement comme étant la somme des valeurs divisée par le nombre de mesures.

**Médiane** : Est le point central d'un ensemble de données. La moitié de toutes les valeurs dans un ensemble se situera au-dessus de la médiane, la moitié se situera en dessous. Si l'échantillon contient un nombre impair de données, la médiane sera le point central de l'échantillon. Si l'échantillon contient un nombre pair de points, la médiane sera la moyenne des deux points centraux. Dans les populations où les erreurs sont uniformément réparties autour de la moyenne, la moyenne et la médiane auront la même valeur.

**Précision** : Exprime le degré de reproductibilité, ou d'accord entre les mesures répétées.

**Étendue** : Est aussi parfois appelée *dispersion* et correspond simplement à la différence entre la plus grande et la plus petite valeur d'un ensemble de données.

**Erreur aléatoire** : Erreur qui varie d'une mesure à l'autre de manière imprévisible dans un ensemble de mesures.

**Échantillon** : Une substance ou une partie d'une substance pour laquelle des informations de caractère analytique sont recherchées.

**Échantillonnage** : l'ensemble des opérations nécessaires pour réunir une quantité raisonnable de matériel qui est représentatif de l'échantillon entier. C'est généralement l'étape la plus délicate de l'analyse chimique.

**Erreur d'échantillonnage** : erreur se produisant au cours des processus d'échantillonnage.

**Chiffres significatifs** : Le nombre minimal de chiffres pouvant être utilisé pour représenter une valeur sans perte de précision. C'est fondamentalement le nombre de chiffres dont on est certain.

**Écart-type ( $s$ )** : indique à quel point les valeurs ou les résultats individuels sont en accord les uns avec les autres. C'est une description statistique utile de la dispersion des valeurs dans une série de prise de mesures.

**Variance ( $s^2$ )** : C'est tout simplement le carré de l'écart-type. C'est une autre méthode pour décrire la précision et elle est souvent appelée le *coefficient de variation*.



## Introduction à l'activité

Une méthode analytique d'analyse chimique comprend sept étapes importantes, à savoir, *le plan d'analyse* (incluant le choix de l'échantillon à analyser, la substance à analyser et le niveau de précision nécessaire); *l'échantillonnage*; *la préparation des échantillons* (incluant la dissolution, la préparation, les réactions, etc.); *l'isolation de la substance* (par exemple, la séparation, la purification, etc.); *la mesure de la substance*; *la standardisation de la méthode* (les méthodes instrumentales doivent être étalonnées afin d'obtenir des résultats fiables); et *l'évaluation des résultats* (tests statistiques nécessaires pour établir des données plus probables).

De toutes ces étapes, *l'échantillonnage* est souvent l'étape la plus difficile pour tout chimiste : il doit avoir la capacité d'acquérir un échantillon de laboratoire qui soit représentatif du spécimen total à analyser. Par conséquent, *l'échantillonnage* est une partie intégrante et importante de toute analyse chimique et nécessite une attention particulière. En outre, nous savons que le travail analytique, en général, conduit à la génération de données numériques et que des opérations telles que la pesée, la dilution, etc., sont communes à presque toute procédure analytique. Les résultats issus de ces opérations, combinés avec des données instrumentales, sont souvent traités mathématiquement pour obtenir un résultat ou une série de résultats. La façon de rapporter ces résultats est importante lorsque vient le temps de déterminer leur signification. Il est important que les résultats analytiques soient rapportés d'une manière claire et impartiale, qui soit réellement représentative des opérations qui ont mené à ce résultat. Les données doivent être rapportées avec le nombre de chiffres significatifs adéquats et arrondis correctement. En bref, suite à, par exemple, une procédure d'analyse chimique, l'analyste est souvent confronté à la question de la fiabilité de la mesure ou des données acquises, d'où l'importance de l'étape de l'évaluation des résultats, au cours de laquelle les tests statistiques sont effectués pour déterminer les limites de confiance dans les données acquises.

Dans cette activité, les procédures et les termes décrivant la distribution des données seront couverts et les sources d'erreurs possibles lors de la prise des mesures expérimentales seront étudiées.

### Erreurs d'échantillonnage

Un échantillonnage biaisé ou non représentatif et la contamination des échantillons durant ou après leur collecte sont deux sources d'erreurs d'échantillonnage pouvant mener à des erreurs significatives. Bien que la sélection d'une méthode appropriée contribue à assurer que l'analyse sera exacte, elle ne garantit pas, cependant, que le résultat de l'analyse sera suffisant pour résoudre le problème à résoudre ou que la réponse proposée sera correcte. Ces préoccupations peuvent être aplanies en recueillant avec soin les échantillons à analyser. D'où l'import-



tance d'étudier « des stratégies appropriées d'échantillonnage ». Il est important de noter que le résultat final dans la détermination de, disons, la teneur en cuivre dans un échantillon de minerai serait un nombre indiquant la concentration d'un certain composé dans l'échantillon.

### **Incertitude des mesures**

Cependant, il y a toujours une certaine incertitude associée à chaque opération ou mesure dans une analyse, et donc il y a toujours une certaine incertitude quant au résultat final. Reconnaître l'incertitude associée à un résultat est aussi important que connaître le résultat final. Disposer de données qui sont si incertaines qu'elles sont inutiles ne vaut pas mieux que de n'avoir aucune information du tout. Ainsi, il est nécessaire de déterminer une façon de décrire et de réduire, si nécessaire, cette incertitude. D'où l'importance de l'étude du sous-thème *statistique*, qui nous aide à déterminer le résultat le plus probable et nous donne la valeur qui décrit le mieux une distribution de données. Ce sous-thème *statistique* constituera une partie importante de cette activité d'apprentissage.

### **Liste des autres lectures obligatoires**

- Matériel et Matières (Lecture #3)
- Mesures et chiffres significatifs (Lecture #4)
- Unités et dimensions (Lecture #5)
- Chiffres significatifs (Lecture #6)
- Chiffres significatifs et arrondissement (Lecture #7)
- Mesures (Lecture #8)

### **Liste des ressources pertinentes**

#### **Liste de liens utiles**

- <http://www.chem1.com/acad/webtext/matmeasure/mm1.html>  
traite des unités de mesure.
- <http://www.chem1.com/acad/webtext/matmeasure/mm2.html>  
traite des erreurs de mesure.
- <http://www.chem1.com/acad/webtext/matmeasure/mm3.html>  
traite des chiffres significatifs.
- <http://www.chem1.com/acad/webtext/matmeasure/mm4.html>  
Traite des tests de fiabilité des données ou des mesures.
- <http://www.chem1.com/acad/webtext/matmeasure/mm5.html>  
couvre les statistiques.



### Description détaillée de l'activité

L'étude d'un problème par l'utilisation de l'analyse statistique des données implique souvent quatre étapes de base, à savoir : (a) définir le problème (b) collecter les données (c) analyser les données, et (d) rapporter les résultats. Afin d'obtenir des données précises sur un sujet, une définition exacte du sujet doit être faite. Sinon, il serait extrêmement difficile de recueillir des données sans une définition claire du sujet. Lors de la collecte de données, on doit mettre l'accent sur l'importance de définir la **population**, *l'ensemble de tous les éléments d'intérêt dans une étude*, sur laquelle nous cherchons à faire des inférences. À cette étape du processus, toutes les exigences de **l'échantillonnage**, *les opérations visant l'obtention d'une quantité raisonnable de matériel qui sont représentatives de la population tout entière*, et de la conception expérimentale doivent être respectées.

L'échantillonnage est généralement l'étape la plus difficile de tout le processus analytique de l'analyse chimique, en particulier lorsque de grandes quantités d'échantillons (un échantillon est le sous-ensemble de la population) à analyser sont concernées. Des méthodes d'échantillonnage appropriées devraient assurer que l'échantillon utilisé pour l'analyse est **représentatif** du matériau à analyser et que l'échantillon qui est analysé dans le laboratoire est **homogène**. Plus les échantillons seront représentatifs et homogènes, moins l'erreur d'analyse due à l'étape d'échantillonnage sera importante. Notez que le résultat d'une analyse ne peut être plus précis que l'étape la moins précise du processus.

L'idée principale de l'inférence statistique est de prendre un échantillon aléatoire fini d'une population (car il n'est pratiquement pas possible de tester l'ensemble de la population) et ensuite d'utiliser les informations provenant de l'échantillon pour faire des inférences sur certaines caractéristiques particulières ou attributs de la population tels que la moyenne (*mesure de tendance centrale*), l'écart-type (*mesure de dispersion*) ou la proportion d'éléments dans la population ayant certaines caractéristiques. L'utilisation d'un échantillon est donc le seul moyen réaliste d'obtenir des données en raison des contraintes de temps et de coût. Elle permet aussi d'économiser des efforts. De plus, un échantillon peut, dans certains cas, fournir autant sinon plus de précision qu'une étude correspondante qui tenterait d'analyser une population entière (la collecte minutieuse de données à partir d'un échantillon fournira souvent de meilleures informations qu'une étude moins soignée tentant d'analyser une population entière). Notez que les données peuvent être soit **qualitatives**, *des étiquettes ou des noms utilisés pour identifier certains attributs de chaque élément de la population*, ou **quantitatives**, soit des valeurs numériques indiquant la proportion ou la quantité d'un élément particulier existant dans la population entière.



### **L'analyse statistique des données : *Évaluation de la fiabilité des mesures au moyen de statistiques simples***

En ces temps modernes, le public est constamment bombardé de données sur toutes sortes de sujets. Celles-ci viennent sous diverses formes telles que des sondages d'opinion publique, l'information gouvernementale, et même les déclarations des politiciens. Assez souvent, le public s'interroge sur la « vérité » ou la fiabilité de ces informations, en particulier dans les cas où des chiffres sont exprimés. Une grande partie de ces informations profite souvent de l'incapacité de l'individu moyen de rendre un jugement éclairé sur la fiabilité des données ou des informations fournies.

En science, cependant, des données sont collectées et des mesures sont prises afin de se rapprocher de la « vérité » recherchée. La fiabilité de ces données ou mesures doit alors être évaluée quantitativement avant de diffuser les informations aux parties prenantes. Les activités typiques dans un laboratoire de chimie impliquent la mesure de quantités qui peuvent correspondre à une gamme continue de valeurs (par exemple des masses, des volumes, etc.). Ces mesures se composent de deux parties : la valeur elle-même (jamais un nombre exactement connu) et l'incertitude associée à la mesure. Toutes ces mesures sont sujettes à l'*erreur* qui contribue à l'incertitude du résultat. Notre préoccupation principale concerne ici le genre d'erreur inhérent à tout acte de mesure (pas l'erreur pure et simple comme l'utilisation incorrecte d'un instrument ou la lecture d'une échelle inappropriée, bien que de telles erreurs brutes se produisent parfois et peuvent donner des résultats tout à fait inattendus).

### **Erreur expérimentale et Analyse des données**

#### **Théorie :**

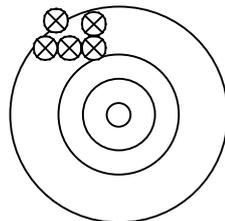
Toute mesure d'une quantité physique implique toujours une certaine incertitude ou erreur expérimentale. Cela signifie que si l'on mesure une certaine quantité et que l'on répète ensuite la mesure, l'on va très certainement obtenir une valeur différente la deuxième fois. La question est donc : est-il possible de connaître la vraie valeur d'une quantité physique? La réponse à cette question est non. Cependant, en prenant les mesures avec plus de soin et en appliquant des méthodes expérimentales appropriées, nous pouvons réduire les erreurs et, de ce fait acquérir une plus grande certitude de se rapprocher de la vraie valeur. Ainsi, ne faut-il pas seulement rapporter le résultat d'une mesure, mais aussi donner une appréciation de l'incertitude rattachée aux données obtenues expérimentalement.

L'erreur expérimentale mesurée par son *exactitude* et sa *précision* se définit comme la différence entre une mesure et la valeur réelle ou la différence entre deux valeurs mesurées. Ces deux termes sont souvent utilisés comme synonymes, mais dans les mesures expérimentales il y a une distinction importante entre eux.

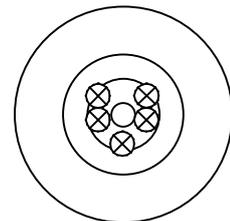


L'**Exactitude** reflète, à quel point la valeur mesurée est en accord avec la vraie valeur ou la valeur acceptée. En d'autres termes, à quel point la valeur est correcte? Très souvent, la valeur vraie ou acceptée d'une grandeur physique n'est pas connue, ce qui fait qu'il est parfois impossible de déterminer l'exactitude d'une mesure.

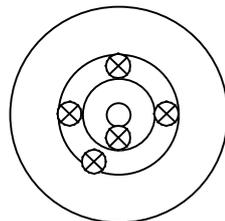
La **Précision** réfère au degré de concordance entre des mesures répétées ou à quel point deux ou plusieurs mesures concordent entre elles? On utilise parfois aussi les termes de reproductibilité. En fait, une mesure reproductible tend à donner des valeurs qui sont très proches les unes des autres. Les concepts de précision et d'exactitude sont illustrés par la série de cibles présentées dans la figure ci-dessous. Si le centre de la cible correspond à la « vraie valeur », alors la situation illustrée dans la cible A est très précise (reproductible), mais pas exacte; la cible B est un exemple de précision et d'exactitude (et cette situation correspond au but en laboratoire); la moyenne des mesures obtenues en C donne un résultat exact, mais peu précis tandis que la cible D n'est ni précise ni exacte.



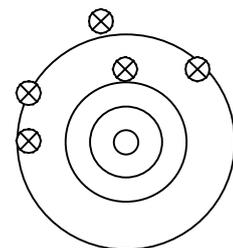
A. Haute Précision  
Faible Exactitude



B. Haute Précision  
Haute Exactitude



C. Faible Précision  
Haute Exactitude



D. Faible Précision  
Faible Exactitude

Il est important de noter que malgré tout le soin apporté à sa planification et à son exécution, toute expérience sera entachée d'un certain degré d'erreur ou d'incertitude. Ainsi, il est important d'apprendre comment identifier, corriger ou évaluer les sources d'erreurs présentes lors d'une expérience et comment exprimer l'exactitude et la précision des mesures lorsque les données sont collectées ou les résultats rapportés.



## Types d'erreurs expérimentales

Les trois types d'erreurs rencontrées lors de la prise de mesures au cours d'une expérience de laboratoire typique sont : les erreurs aléatoires ou statistiques, les erreurs systématiques et les erreurs brutes.

**1. Erreurs aléatoires (ou indéterminées)** sont dues à des fluctuations incontrôlables des variables affectant les mesures expérimentales et n'ont donc pas de cause spécifique. Ces erreurs ne peuvent pas être identifiées et n'ont pas de valeur mesurable définie; au contraire, elles fluctuent de façon aléatoire. Ces erreurs affectent la précision d'une mesure et sont parfois appelées erreurs bilatérales parce qu'en absence d'autres types d'erreurs, des mesures répétées donnent des résultats qui fluctuent au-dessus et en dessous de la valeur réelle (ou vraie valeur). En utilisant un nombre suffisamment grand de mesures expérimentales, il est possible d'obtenir un ensemble de données réparties uniformément autour d'une valeur moyenne. Ainsi, la précision des mesures soumises à des erreurs aléatoires peut être améliorée en effectuant des mesures répétées. Les erreurs aléatoires peuvent être facilement détectées et peuvent être réduites en répétant la mesure ou en raffinant la méthode ou la technique de mesure.

**2. Erreurs systématiques (ou déterminées)** sont celles qui sont dues à l'instrumentation, à la méthodologie ou à l'expérimentateur et qui mènent à des données « biaisées » qui sont toujours déviées de la vraie valeur dans la même direction. Ce type d'erreur survient en raison d'une cause spécifique et ne conduit pas à la dispersion des résultats autour de la valeur réelle. Les erreurs systématiques peuvent être identifiées et éliminées grâce à une inspection minutieuse des méthodes expérimentales ou à un contre-étalonnage des instruments.

Une *erreur déterminée* peut être de deux types : *erreur déterminée constante* ou *erreur déterminée proportionnelle*.

L'*erreur déterminée constante* ( $e_{dc}$ ) entraîne la même erreur indépendamment de la concentration de la substance analysée, tandis que l'*erreur déterminée proportionnelle* ( $e_{dp}$ ) dépend directement de la concentration de la substance analysée (c.-à-d.,  $e_{dp} = K C$ ), où  $K$  est une constante et  $C$  est la concentration de la substance analysée.

Donc, l'*erreur déterminée totale* ( $E_d$ ) sera la somme des erreurs déterminées constantes et proportionnelles, c.-à-d.,

$$E_d = E_{dc} + E_{dp}$$

**3. Erreurs brutes** sont causées par la négligence de l'expérimentateur ou le mauvais fonctionnement d'un appareil. En conséquence, on obtient des mesures, des *données aberrantes*, qui sont très différentes des valeurs d'autres ensembles de valeurs similaires (c.-à-d., les données aberrantes sont si loin au-dessus ou en dessous de la valeur vraie qu'elles sont généralement rejetées lors de l'évaluation des données. Le « *test-Q* » (discuté plus loin) est une méthode systématique permettant de déterminer si une valeur devrait être rejetée ou non.



**Exemple :** Déterminer si les cas suivants sont des exemples d'erreurs déterminées ou aléatoires :

- (a) Erreur résultant de la précipitation incomplète de la substance à analyser lors d'une analyse gravimétrique.
- (b) Erreur résultant de l'apparition retardée de la coloration de l'indicateur lors d'une titration acido-basique.

**Réponse :**

- (a) De la précipitation incomplète d'une substance lors d'une analyse gravimétrique résulte en une erreur déterminée. La masse du précipité sera constamment moindre que la masse réelle.
- (b) L'apparition retardée de la coloration de l'indicateur lors d'une titration acido-basique entraîne une erreur *déterminée*. Puisqu'un excès d'agent titrant est ajouté après l'obtention du point d'équivalence, la concentration calculée de la substance à analyser sera plus élevée que sa concentration réelle

**Exercice 1 :** Un analyste détermine la concentration de potassium dans cinq répliqués d'un échantillon d'eau, ayant une concentration acceptée de 15 ppm de potassium, en utilisant la technique de spectrophotométrie d'émission atomique de flamme. Les résultats obtenus lors des cinq déterminations sont : 14.8, 15.12, 15.31, 14.95 et 15.03. Déterminez si les erreurs générées lors de cette analyse sont déterminées ou aléatoires.

**Exercice 2 :** Classez chacune des erreurs décrites ci-dessous selon quelles soient du type « *erreur déterminée constante* » ou « *erreur déterminée proportionnelle* ».

- a) L'erreur introduite lorsqu'une balance non calibrée est utilisée pour faire une pesée?
- b) L'erreur introduite lorsque des volumes identiques de solutions d'ions magnésium à différentes concentrations sont préparés à partir du sel  $MgCl_2$  contenant un niveau d'impureté de 0,5 g de  $Ca^{2+}$  par mole (95 g) de  $MgCl_2$ ?

### **Expression et calcul de l'erreur expérimentale et de l'incertitude**

Un analyste devant rapporter des résultats expérimentaux est souvent tenu d'inclure l'*exactitude* et la *précision* des mesures expérimentales dans le rapport afin de fournir une certaine crédibilité aux résultats. Il y a plusieurs façons de décrire le niveau d'exactitude et de précision des données et les plus utilisées sont décrites plus bas, avec des exemples ou des illustrations.



**Chiffres significatifs :** Excepté dans les situations où les quantités à l'étude sont des nombres entiers (par exemple, le compte du nombre de garçons dans une classe), il est souvent impossible d'obtenir la valeur exacte de la quantité à l'étude. C'est précisément la raison pour laquelle il est important d'indiquer la marge d'erreur d'une mesure en indiquant clairement le nombre de chiffres significatifs, qui sont les chiffres ayant réellement un sens dans une mesure ou une quantité calculée. Ainsi, lors de l'utilisation correcte des chiffres significatifs on comprend que le dernier chiffre est incertain.

Par exemple, la moyenne des valeurs 51.60, 51.46, 51.55, et 51.61 est 51.555. L'écart-type de la somme est de  $\pm 0.069$ . Il est clair que la deuxième décimale des valeurs expérimentales est sujette à l'incertitude. Ceci implique que tous les chiffres dans les décimales suivantes n'ont pas de signification véritable, et que nous devons donc arrondir la moyenne en conséquence. Nous devons cependant choisir entre 51.55 et 51.56, puisque 51.555 est situé à mi-chemin entre les deux. La règle lorsqu'on arrondit un 5 est de toujours arrondir au chiffre pair le plus près de sorte que toute tendance à arrondir dans une direction donnée soit éliminée, puisqu'il y a une probabilité égale que le nombre pair le plus près soit plus élevé ou plus bas dans une situation donnée. Ainsi, le résultat précédent doit être rapporté comme  $51.56 \pm 0.07$ .

C'est la manière la plus utilisée de montrer « à quel point » le nombre ou la mesure est connue. L'usage approprié des chiffres significatifs est devenu encore plus important aujourd'hui avec l'utilisation des logiciels de calcul, des calculatrices et des instruments à lecture digitale qui sont capables de générer des nombres ayant des degrés de précision apparents élevés pouvant être très différents de la précision réelle associée à une mesure.

### Illustration

Une mesure de volume prise en utilisant un cylindre gradué au 1-ml sera rapportée avec une précision de  $\pm 0.1$  mL tandis qu'une mesure de longueur prise avec une règle graduée au 1-mm sera rapportée avec une précision de  $\pm 0.1$  mm. Le traitement des données obtenues à l'aide d'un instrument digital est cependant différent, dû à leur niveau plus élevé d'exactitude. En fait, la plupart des fabricants rapportent la précision des mesures faites à l'aide d'instruments digitaux avec une précision de  $\pm 1/2$  de la plus petite unité mesurable par l'instrument. Par exemple, un multimètre digital lit 1.384 volts; la précision de la mesure du multimètre est  $\pm 1/2$  de 0.001 volts soit  $\pm 0.0005$  volts. Ainsi, le nombre de chiffres significatifs dépend de la qualité de l'instrument et de la sensibilité de son échelle de mesure.

Il existe quelques règles à suivre pour exprimer des résultats avec le nombre correct de chiffres significatifs qui assureront que le résultat final ne contiendra jamais plus de chiffres significatifs que la donnée la moins précise utilisée pour le calculer.



## Règles pour les Chiffres Significatifs

Nous devons toujours être attentifs, lors de travaux scientifiques ou d'analyse chimique, à écrire le nombre de chiffres significatifs appropriés. Les règles suivantes devraient aider à déterminer combien de chiffres significatifs un nombre devrait avoir.

- Tous les chiffres différents de zéro sont significatifs. Ainsi 789 km a trois chiffres significatifs; 1.234 kg a quatre chiffres significatifs et ainsi de suite.
- Les zéros placés entre des chiffres différents de zéro sont significatifs. Ainsi 101 ans contient trois chiffres significatifs, 10,501m contient cinq chiffres significatifs et ainsi de suite.
- Le chiffre le plus significatif dans un résultat est le chiffre différent de zéro le plus à gauche: 359.742 (3 est le chiffre le plus significatif). (Comment cette règle aide-t-elle à déterminer le nombre de chiffres significatifs dans une mesure? J'inclurais plutôt ceci:
- Les zéros à gauche du premier chiffre différent de zéro ne sont pas significatifs. Leur utilité est d'indiquer la position du point décimal. Par exemple, 0.008L contient un chiffre significatif, 0.000423g contient trois chiffres significatifs et ainsi de suite.
- Si un nombre est plus grand que 1 alors tous les zéros à la droite du point décimal sont significatifs. Ainsi 22.0mg comporte trois chiffres significatifs; 40.065 en a cinq. Si un nombre est plus petit que 1, alors seulement les zéros situés à la fin du nombre et les zéros qui sont entre les chiffres différents de zéro sont significatifs. Par exemple, 0.090g comporte deux chiffres significatifs, 0.1006m en a 4, et ainsi de suite.
- Dans le cas des nombres sans point décimal, la traînée de zéro (c.-à-d. les zéros venant après le dernier chiffre) peuvent être significatifs ou non. Ainsi 500cm peut avoir un chiffre significatif (le chiffre 5), deux chiffres significatifs (50) ou trois chiffres significatifs (500). Il est impossible de savoir lequel est adéquat sans plus d'information. L'utilisation de la notation scientifique peut résoudre cette ambiguïté. On peut ainsi écrire le nombre 400 comme  $4 \times 10^2$  avec un chiffre significatif ou  $4.00 \times 10^2$  avec trois chiffres significatifs.
- En présence d'un point décimal, le chiffre le moins significatif d'un résultat est le chiffre le plus à droite (que ce soit un zéro ou non): 359.742 (2 est le chiffre le moins significatif). En l'absence d'un point décimal, le chiffre différent de zéro le plus à droite est le chiffre le moins significatif.
- Le nombre de chiffres compris entre, et incluant, le chiffre le plus significatif et le chiffre le moins significatif est le nombre de chiffres significatifs du résultat: 359.742 (il y a six chiffres significatifs).



**Exercice 1:** Déterminez le nombre de chiffres significatifs dans les données suivantes: (a) 478m (b) 12.01g (c) 0.043kg (d) 7000mL (e)  $6.023 \times 10^{23}$

Notez que, le nombre de chiffres adéquats utilisés pour exprimer le résultat d'une opération mathématique (comme une addition, une soustraction, une multiplication et une division) peut être obtenu en appliquant la règle énoncée ci-dessus: *un résultat numérique doit être rapporté avec une précision avoisinant celle de la mesure la moins précise utilisée pour obtenir ce nombre.*

**Illustration:**

*Pour l'Addition et la Soustraction*

La règle générale lors de l'addition ou de la soustraction de valeurs numériques est que la réponse devrait avoir autant de décimales que la composante qui en a le moins. Ainsi  $21.1 + 2.037 + 6.13 = 29.267 = 29.3$ , puisque la composante 21.1 possède le moins de décimales.

*Pour la Multiplication et la Division*

La règle générale est que la réponse a le même nombre de chiffres significatifs que le nombre qui en a le moins:

$$\text{Ainsi } \frac{56 \times 0.003462 \times 43.72}{1.684} = 4.975740998 = 5.0, \text{ puisque une des}$$

données (c.-à-d., 56) a seulement deux chiffres significatifs.

**Exercice 1:** Avec combien de chiffres significatifs le résultat de la somme des valeurs 3.2, 0.030, et 6.31 devrait-il être rapporté et quelle serait l'incertitude calculée?

**Exercice 2:** Avec combien de chiffres significatifs le résultat de l'opération

$$\frac{(28.5 \times 27)}{352.3} \text{ devrait-il être rapporté et quelle serait l'incertitude calculée?}$$



**Pourcentage d'Erreur (% Erreur):** Cette valeur est parfois appelée la *différence fractionnaire*, et elle mesure l'exactitude d'une mesure par la différence entre la valeur mesurée ou valeur expérimentale  $E$  et la valeur *vraie* ou la valeur acceptée  $A$ . Donc

$$\% \text{ Erreur} = \left( \frac{|E - A|}{A} \right) \times 100\%$$

**Pourcentage de Différence (% Différence):** Cette valeur mesure la précision de deux mesures par la différence entre les valeurs expérimentales  $E1$  et  $E2$  exprimées comme une fraction de la moyenne des deux valeurs. Ainsi

$$\% \text{ Différence} = \left( \frac{|E1 - E2|}{\frac{E1 + E2}{2}} \right) \times 100\%$$

### **Moyenne et écart-type**

Ordinairement, une détermination unique d'une quantité n'est pas considérée scientifiquement suffisante pour transmettre une information significative concernant la qualité de la mesure. Il est nécessaire de prendre plusieurs mesures afin de constater à quel point les valeurs sont consistantes. Lorsque des mesures sont répétées plusieurs fois, on remarque souvent que les valeurs obtenues sont regroupées ou dispersées autour d'une valeur centrale. Ce regroupement peut être décrit à l'aide de deux nombres: un nombre représentatif unique appelé *moyenne*, qui décrit la valeur centrale, et l'*écart-type*, qui décrit la dispersion ou la déviation

des valeurs mesurées autour de la *moyenne*. La *moyenne* ( $\bar{x}$ ) est la somme des mesures individuelles ( $x_i$ ) d'une certaine entité divisée par le nombre de mesures ( $N$ ). La moyenne est calculée avec la formule:

$$\bar{x} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i = \frac{1}{N} (x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_{N-1} + x_N)$$

dans laquelle  $x$  est la  $i^{\text{ème}}$  valeur mesurée de  $x$ .



L'*écart-type* des valeurs mesurées, représenté par le symbole,  $\sigma_x$  est calculé avec la formule:

$$\sigma_x = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}$$

L'*écart-type* est parfois appelée *fluctuation*. Notez que, plus la valeur de l'*écart-type* est grande plus les données sont dispersées autour de la moyenne.

**La question la plus simple et la plus fréquemment posée est: "Quelle est la valeur typique représentant le mieux les mesures expérimentales, et à quel point est-elle fiable?"**

Considérez un ensemble de  $N$  ( $=7$ ) mesures d'une certaine propriété (ex., une masse) placées en ordre croissant (c.-à-d.,  $x_1, x_2, x_3, x_4, x_5, x_6$  et  $x_7$ ). Plusieurs méthodes utiles et simples permettant de déterminer la valeur la plus probable et son intervalle de confiance et de comparer des résultats de ce type sont disponibles. Cependant, lorsque le nombre de mesures  $N$  disponibles est restreint, l'utilisation de la *médiane* plutôt que de la *moyenne* est souvent plus appropriée. En plus de l'*écart-type*, l'*étendue* est aussi utilisée pour décrire la dispersion dans un ensemble de mesures ou d'observations. L'*étendue* est tout simplement la différence entre la plus grande et la plus petite des valeurs ou observations d'un ensemble de données. L'*étendue* =  $x_{\max} - x_{\min}$ , ou  $x_{\max}$  et  $x_{\min}$  sont, respectivement, la plus grande et la plus petite observation d'un ensemble de données.

La *médiane* est définie comme la valeur partageant en deux l'ensemble ordonné de  $N$  observations, c.-à-d., c'est le point central dans un jeu ordonné de données. Si  $N$  est impair, alors  $(N-1)/2$  mesures sont plus petites que la *médiane*, et la valeur immédiatement supérieure est appelée la médiane (c.-à-d., la *médiane* est le point central de cet ensemble de données). Dans l'illustration ci-dessus, la 4<sup>ème</sup> mesure (c.-à-d.,  $x_4$ ) serait la *médiane*. Si l'ensemble de données contient un nombre pair de points, la *médiane* sera la moyenne des deux points centraux.

**Exemple 1:** Pour  $N=6$  et  $x = 2, 3, 3, 5, 6, 7$ ; la *médiane* =  $(3+5)/2 = 4$ ; la *moyenne* =  $(2 + 3 + 3 + 5 + 6 + 7)/6 = 4.33$ ; et l'*étendue* =  $(7 - 2) = 5$ .

**Note:** La *médiane* peut ainsi servir à vérifier la moyenne calculée. Dans les échantillons où les erreurs sont distribuées uniformément autour de la moyenne, la *moyenne* et la *médiane* auront la même valeur. Souvent l'*écart-type relatif* est plus utile, dans un sens pratique, que l'*écart-type* car il donne immédiatement une idée du niveau de précision de l'ensemble de données relativement aux valeurs individuelles.



L'**écart-type relatif** (**écart-type rel.**) est défini comme le rapport de l'écart-type à la moyenne. La formule pour le calculer est:

$$\text{écart-type rel.} = \sigma_x / \bar{x}$$

L'**écart-type** peut aussi être exprimé en pourcentage de la **moyenne** et est alors appelé le **pourcentage d'écart-type relatif** (**% écart-type rel.**).

$$\% \text{ écart-type rel.} = \text{écart-type rel.} \times 100 = (\sigma_x / \bar{x}) \times 100$$

**Exemple 2.** Assumez que les valeurs suivantes ont été obtenues lors de l'analyse de la masse de fer contenu dans des portions de 2.0000g d'un échantillon de minerai: 0.3791, 0.3784, 0.3793, 0.3779, and 0.3797 g.

$x_i$ (g)	$(x_i - \bar{x})^2$ (g) <sup>2</sup>
0.3791	$(0.3791 - 0.37888)^2 = 4.84 \times 10^{-8}$
0.3784	$(0.3784 - 0.37888)^2 = 2.30 \times 10^{-7}$
0.3793	$(0.3793 - 0.37888)^2 = 1.76 \times 10^{-7}$
0.3779	$(0.3779 - 0.37888)^2 = 9.60 \times 10^{-7}$
0.3797	$(0.3797 - 0.37888)^2 = 6.72 \times 10^{-7}$
$\sum x_i = 1.8944$	$\sum (x_i - \bar{x})^2 = 2.09 \times 10^{-6}$

La **moyenne** =  $\bar{x} = 1.8944\text{g} / 5 = 0.37888\text{g}$

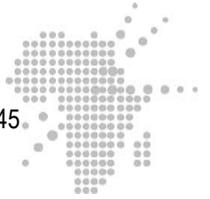
L' **écart-type** =  $\sigma_x = \{(2.09 \times 10^{-6} \text{ g}^2)/(5-1)\}^{1/2} = 0.00072\text{g}$

La **variance** =  $s^2 = (2.09 \times 10^{-6} \text{ g}^2)/4 = 5.2 \times 10^{-7} \text{ g}^2$

L'**écart-type rel.** =  $s_r = 0.00072\text{g}/0.37888\text{g} = 0.0019$

Le **% écart-type rel.** =  $(0.0019) \times 100 = 0.19\%$

Afin de visualiser plus facilement l'**étendue** et la **médiane** il est pratique d'organiser les données en ordre croissant ou décroissant. Ainsi: 0.3779, 0.3784, 0.3791, 0.3793, et 0.3797 g. Puisque l'ensemble de données comporte un nombre impair d'essais, la **médiane** sera tout simplement le résultat central soit le 3<sup>e</sup>, 0.3791 g. Notez que pour un ensemble de données la **médiane** et la **moyenne** ne sont pas nécessairement identiques. L'**étendue** est 0.3797 – 0.3779 g ou 0.0018.



**Exemple 3.** La concentration d'arsenic dans un matériel de référence standard contenant 2.35 mg/L d'arsenic a été déterminée en laboratoire par quatre étudiants (St1, St2, St3, and St4) qui ont effectué des analyses en réplicats. Les valeurs expérimentales déterminées par chacun des étudiants sont rapportées dans le tableau ci-dessous. Classez les résultats obtenus par les étudiants selon qu'ils soient: *exacts*; *précis*; *exacts et précis*; et *ni exacts ni précis*.

Essai No	Concentration d'Arsenic (en mg/L)			
	St1	St2	St3	St4
1	2.35	2.54	2.25	2.45
2	2.32	2.52	2.52	2.22
3	2.36	2.51	2.10	2.65
4	2.34	2.52	2.58	2.34
5	2.30	2.53	2.54	2.78
6	2.35	2.52	2.01	2.58
<b>Moyenne</b>	<b>2.34</b>	<b>2.52</b>	<b>2.33</b>	<b>2.50</b>

**Solution:**

Les résultats obtenus par St1 et St2 (voir les colonnes 1 et 2) sont proches les uns des autres. Cependant, la *moyenne* calculée des six essais (la valeur rapportée comme étant la concentration d'arsenic la plus probable dans le matériel de référence) telle que rapportée par St1 est près de la valeur réelle de 2.35 mg/L tandis que celle obtenue par St2 est relativement plus éloignée de la valeur réelle. On peut donc conclure que le résultat d'analyse rapporté par *St1* est *à la fois précis et exact* tandis que celui de St2 est *précis mais non exact*.

Les données obtenues lors des six essais effectués par les étudiants St3 et St4 semblent relativement éloignées les unes des autres. Cependant, la moyenne des résultats d'analyse rapportée par St3 est plus près de la valeur réelle que celle rapportée par St4. On peut donc conclure que le résultat d'analyse rapporté par *St3* est *exact mais non précis*; tandis que celui de *St4* n'est *ni précis ni exact*.



### Rapporter les Résultats d'une Mesure Expérimentale

Les résultats obtenus à partir de mesures expérimentales devraient toujours comporter deux parties: La première est la meilleure estimation des mesures et est habituellement rapportée comme la *moyenne*. La seconde est la variabilité des mesures qui est habituellement rapportée comme *l'écart-type*. Les quantités mesurées seront maintenant définies par la meilleure estimation égale à la moyenne des valeurs expérimentales qui oscilleront entre  $(\bar{x} + \sigma_x)$  et  $(\bar{x} - \sigma_x)$ . Ainsi, toute mesure expérimentale devrait toujours être rapportée sous la forme:

$$x = \bar{x} \pm \sigma_x$$

**Exemple 3:** Considérez le tableau ci-dessous contenant 30 mesures de la masse,  $m$ , d'un échantillon d'un matériel inconnu.

**Tableau montrant les masses mesurées en kg d'un échantillon inconnu**

1.09	1.14	1.06
1.01	1.03	1.12
1.10	1.17	1.00
1.14	1.09	1.10
1.16	1.09	1.07
1.11	1.15	1.08
1.04	1.06	1.07
1.16	1.12	1.14
1.13	1.08	1.11
1.17	1.20	1.05

Pour les 30 mesures, la masse moyenne (en kg) =  $\frac{1}{30}(33.04 \text{ kg}) = 1.10 \text{ kg}$

$$\text{L'écart-type} = \sigma_x = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2} = \sqrt{\frac{1}{30-1} \sum_{i=1}^{30} (x_i - 1.10 \text{ kg})^2} = 0.05 \text{ kg}$$

La masse mesurée de l'échantillon inconnu est donc rapportée comme étant =  $1.10 \pm 0.05 \text{ kg}$ .



## Tests Statistiques

Parfois une valeur parmi un ensemble de données apparaît tellement différente des autres que l'on peut suspecter que cette valeur (appelée *donnée aberrante*) soit le résultat d'une erreur importante inconnue et absente lors de la prise des autres données. Les statisticiens ont mis au point plusieurs tests de rejet utilisés pour la détection des erreurs non-aléatoires. Nous allons examiner un seul des tests développés pour déterminer si une donnée aberrante peut-être rejetée sur des bases statistiques plutôt qu'arbitraires et c'est le test Q. En voici les caractéristiques.

Le test Q: Rejeter des données.

Notez que nous pouvons rejeter une donnée : si

- nous savons qu'elle est "mauvaise" pour une raison particulière
- elle passe un test statistique qui suggère que la probabilité d'obtenir un résultat si élevé (ou si bas) est si minime qu'il y a probablement une erreur dans la mesure.

Ce test statistique est le test Q et il est décrit ci-dessous.

Le *test Q* est un test très simple utilisé pour le rejet des *données aberrantes*. À l'aide de ce test il est possible de calculer un nombre appelé  $Q_{exp}$  et de le comparer avec des valeurs statistiques, appelées  $Q_{crit}$ . Si  $Q_{exp} > Q_{crit}$ , alors la valeur peut être rejetée sur des bases statistiques.  $Q_{exp}$  est calculé de la façon suivante:

$$Q_{exp} = \frac{\text{valeur incertaine} - \text{la valeur plus proche de celle-ci}}{\text{étendue}}$$

Voici un exemple illustrant l'utilisation de ce test.

**Exemple 4.** Supposons que les données suivantes sont disponibles: 25.27, 25.32, 25.34, and 25.61. La valeur la plus élevée semble suspecte.  $Q_{exp}$  est donc calculé.

$$Q_{exp} = (25.61 - 25.34)/(25.61-25.27) = 0.79$$

Les valeurs de  $Q_{crit}$  sont ensuite examinées dans les tables statistiques. Ces valeurs dépendent du nombre de valeurs mesurées, dans ce cas 4. Par exemple, le tableau ci-dessous montre les valeurs de Q pour le rejet de données dans un intervalle de confiance de 90%.

**TABLE 4-4** Critical Values for the Rejection Quotient  $Q^*$ 

Number of Observations	$Q_{crit}$ (Reject if $Q_{exp} > Q_{crit}$ )		
	90% Confidence	95% Confidence	99% Confidence
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

From: Skoog, West, Holle, "Intro to Analytical Chemistry," 7<sup>th</sup> Ed., Thomson Publishing

Les valeurs sont les suivantes:

$Q_{crit} = 0.76$  dans un intervalle de confiance de 90%

$Q_{crit} = 0.85$  dans un intervalle de confiance de 96%

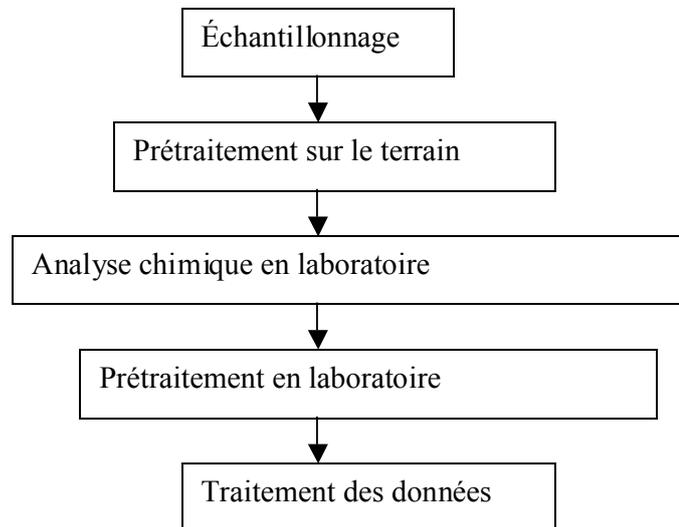
$Q_{crit} = 0.93$  dans un intervalle de confiance de 99%

Puisque  $Q_{exp} > Q_{crit}$  dans un intervalle de confiance de 90%, la valeur 25.61 peut être rejetée avec une confiance de 90%.

**Qu'est-ce que cela signifie?** Cela signifie que l'expérimentateur aura raison de rejeter cette donnée 9 fois sur 10, ou que les chances que la donnée soit mauvaise sont de 90%.

**Est-ce la seule fois sur 10 où la donnée est bonne?** Nous ne pouvons pas le savoir! Lorsque des données sont rejetées, il y a toujours un risque de rejeter une bonne valeur et de biaiser les résultats dans le processus. Puisque  $Q_{exp} < Q_{crit}$  dans un intervalle de confiance de 96% et 99%, la donnée ne peut être rejetée à ces niveaux de confiance. Ceci nous dit que si l'expérimentateur veut être certain d'avoir raison 96 fois sur 100, il ne peut pas rejeter la donnée. C'est à l'expérimentateur de choisir l'intervalle de confiance qu'il désire utiliser.

**Exercice 1:** La Figure 1 ci-dessous montre plusieurs des étapes distinctes impliquées dans un processus global typique d'analyse chimique en laboratoire. Chaque étape du processus d'analyse chimique est entachée d'un certain niveau d'erreur aléatoire. Il est donc clair que si une erreur majeure se produit au cours d'une de ces étapes, il est peu probable que le résultat de l'analyse soit valable même si les autres étapes sont exécutées avec un niveau d'erreur réduit. Décrivez les sources d'erreurs possibles qu'un analyste pourrait faire dans chacune des étapes analytiques décrites dans la figure 1, lors de la détermination spectrophotométrique de la concentration de fer dans un échantillon de sol.



**Exercice 2:** En groupe d'au moins 2 personnes, obtenez au moins vingt pièces de 10 cents et déterminez le poids de chacune, séparément. Calculez la médiane, la moyenne, l'étendue, l'écart-type, l'écart-type relatif et la variance de vos mesures.

**Exercice 3:** Calculez  $\sigma$  et  $s$  (a) pour chacune des premières 3, 10, 15 et 20 mesures de détermination du poids des pièces de 10 cents que vous avez effectuées dans l'**Exercice 2**. b) comparez la différence entre les valeurs de  $\sigma$  et  $s$  obtenues dans chaque cas et notez vos observations quant à la différence entre les deux valeurs lorsque le nombre de réplikat augmente.

**Exercice 4:** En utilisant les données obtenues dans l'**Exercice 2**, déterminez le pourcentage des résultats compris entre une, deux et trois valeurs d'écart-type, c.-à-d. les résultats à l'intérieur de  $\mu \pm \sigma$ ,  $\mu \pm 2\sigma$ ,  $\mu \pm 3\sigma$ . Selon vos résultats, pouvez-vous conclure que les résultats obtenus lors de la détermination du poids d'une pièce de 10 cents (**Exercice 2**) suivent une courbe de distribution normale?

**Exercice 5:** Référez vous aux résultats de l'**Exercice 3** et (a) calculez l'écart-type relatif (ETR) et le pourcentage d'écart-type relatif (%ETR) pour 3, 10, 15 et 20 mesures. (b) comparez les valeurs obtenues et concluez quant à la variation des valeurs de l'écart-type relatif et de pourcentage d'écart-type relatif lorsque que le nombre de réplikat augmente.

**Exercice 6:**

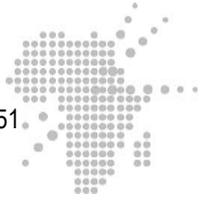
- (a) Calculez les variances pour les valeurs que vous avez obtenues lors de mesures i) 1 – 5, ii) 6 – 10, iii) 11 – 15, iv) 16 – 20, et v) 1 – 20, lors de l'activité 1.
- (b) Additionnez les valeurs trouvées en i, ii, iii, iv et comparez la somme avec la valeur obtenue en v.
- (c) Calculez les écarts-types pour les mesures données en i, ii, iii, iv et v de la question a.
- (d) Refaites l'exercice fait en 'b' avec les valeurs d'écart-type.
- (e) Selon les résultats que vous avez obtenu que pouvez-vous conclure sur l'additivité ou la non-additivité de la variance et de l'écart-type.

**Problème 7:** Calculez la moyenne, la médiane, l'étendue, les écarts-types absolu et relatif pour l'ensemble de nombre suivant: 73.8, 73.5, 74.2, 74.1, 73.6, et 73.5.

**Problème 8:** Calculez la moyenne et l'écart-type relatif de cet ensemble de données: 41.29, 41.31, 41.30, 41.29, 41.35, 41.30, 41.28.

**Problème 9:** Un groupe d'étudiants lit une burette et obtient ces données: 31.45, 31.48, 31.46, 31.46, 31.44, 31.47 et 31.46 mL. Calculez la moyenne et le pourcentage d'écart-type relatif.

**Problème 10:** Voici un ensemble de données: 17.93, 17.77, 17.47, 17.82, 17.88. Calculez la moyenne et l'écart-type absolu.



## Activité d'apprentissage n° 2

**Titre : Notions fondamentales de l'analyse volumétrique, de l'équilibre acido-basique et du titrage**

### Objectifs d'apprentissage spécifiques

- Revoir la notion l'équilibre chimique, notamment l'équilibre ionique.
- Définir et différencier les acides et les bases.
- Différencier un équilibre acido-basique *monoprotique* et *polyprotique*.
- Décrire et différencier les dissociations acido-basiques faibles.
- Comprendre les principes de l'analyse volumétrique.
- Définir et différencier le *point d'équivalence* du *point de virage*.
- Différencier entre un *titrage en retour* et un *titrage à blanc*.
- Définir les *réactions de neutralisation* et expliquer leurs courbes de titrage.
- Définir et expliquer les notions d'*étalonnage*, d'*indicateur* et d'*étalon primaire* ainsi que leurs utilités.
- Utiliser la notion d'équilibre d'un acide polyprotique pour effectuer des calculs.

### Sommaire de l'activité d'apprentissage

Quelques un des processus les plus importants dans les systèmes chimiques et biologiques sont les réactions acido-basiques en solution aqueuse. Au début de cette unité, un examen des équilibres acido-basiques, ainsi que celui de leurs propriétés sont entrepris. En effet, les notions d'équilibre et de réactions ioniques sont importantes pour bien comprendre le fonctionnement des *titrages de neutralisation* acido-basique. Cette unité traite des principes de base des méthodes d'analyse titrimétrique et l'utilisation de la notion d'équivalence dans les méthodes de titrage quantitatif. La dernière partie de cette unité vous donnera l'occasion de réaliser des réactions de titrage acido-basique simples et les calculs associés ainsi que des simulations de titrage acido-basique.

### Notions clés

**Acide d'Arrhenius** : une substance qui donne des ions hydrogène ( $H^+$ ) lorsqu'elle est dissoute dans l'eau.

**Base d'Arrhenius** : une substance qui donne des ions hydroxyde ( $OH^-$ ) lorsqu'elle est dissoute dans l'eau.

**Acide de Brønsted** : une substance capable de donner un proton.



**Base de Brønsted :** une substance capable d'accepter un proton.

**Équilibre chimique :** un état où les vitesses de réaction directe et inverse sont égales.

**Réaction chimique :** un procédé par lequel une substance (ou des substances) est transformée en une ou plusieurs nouvelles substances.

**Point de virage :** le volume de titrant requis pour la détection du point d'équivalence.

**Constante d'équilibre :** le nombre égal au rapport de la concentration d'équilibre des produits sur la concentration à l'équilibre des réactifs, chacune élevée à la puissance de son coefficient stoechiométrique.

**Point d'équivalence :** le moment où un acide a complètement réagi ou est neutralisé complètement par une base.

**Indicateurs :** substances qui ont une couleur distincte en milieu acide et basique.

**Solubilité molaire :** le nombre de moles de soluté dans un litre de solution saturée (mol/L).

**Acide monoprotique :** chaque molécule d'acide libère un seul ion d'hydrogène lorsqu'il est ionisé.

**Réaction de neutralisation :** une réaction entre un acide et une base.

**Réaction de précipitation :** une réaction qui provoque la formation d'un précipité.

**Étalon primaire :** composé de haute pureté utilisé pour préparer la solution étalon ou pour étalonner une solution.

**Analyse quantitative :** détermination de la quantité de substances présentes dans un échantillon.

**Étalon secondaire :** matériel utilisé comme substitut d'un étalon primaire convenable. Cette solution étalon doit toujours avoir été étalonnée avec une solution étalon primaire.

**Produit de solubilité  $K_{sp}$  :** la constante d'équilibre de la réaction dans laquelle un sel solide se dissout pour donner des ions en solution. Cette constante exprime l'équilibre entre un solide et ses ions en solution.

**Étalonnage :** procédé par lequel la concentration d'une solution est déterminée.

**Solution étalon :** une solution de concentration connue avec précision.

**Stoechiométrie :** l'étude quantitative des réactifs et des produits dans une réaction chimique.

**Coefficient stoechiométrique :** la quantité exacte de moles des réactifs et des produits dans une équation chimique équilibrée.

**Acide fort :** Entité chimique capable de s'ioniser totalement dans l'eau en donnant des ions  $H_3O^+$ .



**Base forte** : Entité chimique capable de s'ioniser dans l'eau en donnant des ion  $\text{OH}^-$ .

**Titration : Détermination de la concentration d'une solution donnée par** l'addition graduelle d'une solution de concentration connue avec jusqu'à ce que la réaction chimique entre les deux soit complète.

**Méthode d'analyse volumétrique** : basée sur la mesure de la quantité de matière d'une solution titrée qui se combine à l'analyte. Le terme volumétrie signifie spécifiquement la détermination du volume de la solution de réactifs nécessaire pour compléter la réaction.

**Titrimétrie volumétrique** : méthodes qui exigent qu'une solution de réactifs de concentration connue, une solution étalon ou un titrant, soit utilisée.

## Introduction à l'activité n° 2

Cette unité traite principalement des fondements des méthodes d'analyse volumétrique. L'analyse volumétrique, parfois appelée analyse titrimétrique, est une méthode quantitative d'analyse qui est basée sur la mesure du volume. Ces méthodes sont importantes du fait qu'elles sont généralement rapides, pratiques et souvent exactes. Les notions de pH et d'échelle de pH, l'ionisation des acides et bases faibles sont introduites et discutées en détail. Aussi, cette unité analyse la relation entre la force d'un acide et sa structure moléculaire.

## Liste des lectures obligatoires

- Les équilibres chimiques (lecture # 9)
- Introduction à la chimie des acides et des bases (lecture # 10)
- Équilibres acide-base et calculs (lecture # 11)
- Équilibres acide-base de l'environnement aquatique (lecture # 12)
- Un texte de référence avec des sous-sections contenant des exemples de problèmes portant sur les acides et les bases, l'équilibre chimique, les calculs quantitatifs relatifs aux acides et aux bases (lecture # 13).
- Acide base (lecture # 14)
- Réactions acide-base de Brønsted-Lowry (lecture # 15)
- Chimie Chapitre 16 ions complexes (lecture # 16)
- Chimie Chapitre 16 L'hydrolyse de bases (lecture # 17)
- Chimie Chapitre 16 titrages (lecture # 18)
- Chimie Chapitre 16 hydrolyse des acides (lecture # 19)



- Chimie Chapitre 16 autoionisation de l'eau (lecture # 20)
- Ajout de base forte à un acide faible (lecture # 21)
- Courbes de pH (courbes de titrage) (lecture # 22)
- Titration d'un acide faible par une base forte (lecture # 23)

### Liste des ressources pertinentes

#### Liste des liens pratiques :

<http://antoine.frostburg.edu/chem/senese/101/acidbase/glossary.shtml>

<http://www.wwnorton.com/chemistry/concepts/ch16.htm>

[http://www.wwnorton.com/chemistry/concepts/chapter\\_16/ch16\\_7.htm](http://www.wwnorton.com/chemistry/concepts/chapter_16/ch16_7.htm)

[http://www.wwnorton.com/chemistry/concepts/chapter\\_16/ch16\\_7.htm](http://www.wwnorton.com/chemistry/concepts/chapter_16/ch16_7.htm)

[http://www.wwnorton.com/chemistry/concepts/chapter\\_16/ch16\\_1.htm](http://www.wwnorton.com/chemistry/concepts/chapter_16/ch16_1.htm)

[http://www.wwnorton.com/chemistry/concepts/chapter\\_16/ch16\\_1.htm](http://www.wwnorton.com/chemistry/concepts/chapter_16/ch16_1.htm)

[http://www.wwnorton.com/chemistry/concepts/chapter\\_16/ch16\\_4.htm](http://www.wwnorton.com/chemistry/concepts/chapter_16/ch16_4.htm)

[http://www.wwnorton.com/chemistry/concepts/chapter\\_16/ch16\\_4.htm](http://www.wwnorton.com/chemistry/concepts/chapter_16/ch16_4.htm)

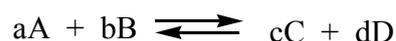
<http://www.chemguide.co.uk/physical/acideqiamenu.html#top>

### Description détaillée de l'activité

Revue des notions et principes généraux de l'équilibre chimique :

La notion d'équilibre est extrêmement importante en chimie. Par exemple, un chimiste industriel qui voudrait maximiser le rendement de l'acide sulfurique doit avoir une compréhension claire des constantes d'équilibres de toutes les étapes du procédé, de l'oxydation du soufre jusqu'à la formation du produit final.

Pour une réaction "générale" à l'équilibre, on écrit :



où la double flèche,  $\rightleftharpoons$ , est utilisée pour indiquer que la réaction chimique peut se produire dans les deux sens. L'équilibre dynamique est atteint quand la vitesse de la réaction directe (représentée par  $aA + bB \rightarrow cC + dD$  qui implique que  $a$  moles de la substance A réagissent avec  $b$  moles de la substance B pour former  $c$  moles de C et  $d$  moles de D) est égale à la vitesse de la réaction inverse (représentée par  $cC + dD \rightarrow aA + bB$  qui signifie que  $c$  moles de la substance C réagissent avec  $d$  moles de la substance D pour former  $a$  moles de A et  $b$  moles de B).



À l'équilibre, quand il n'y a plus de changement net des concentrations des substances impliquées dans cette réaction.

$$K_{eq} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]_{eq}^a [B]_{eq}^b}$$

où le  $K_{eq}$  est la **constante d'équilibre** et les parenthèses carrées, [ ], indique la concentration de l'espèce à l'**état standard** pour cette phase particulière à l'équilibre.

Les états standards et leurs concentrations standards sont :

[solutés] = mol.L<sup>-1</sup>; [gaz] = atmosphères (atm) et [liquides purs], [solides purs], et [solvants] = unité.

**NOTE :** Pour la plupart des calculs requis dans ce module, il suffit de se rappeler que les concentrations molaires doivent être utilisées dans les expressions d'équilibre.

#### Types d'équilibre :

Il existe 4 grands types d'équilibre chimique qui seront abordés dans ce module :

- (i) Équilibre de solubilité
- (ii) Équilibre acido-basique
- (iii) Équilibre d'oxydoréduction
- (iv) Équilibre de formation d'ions complexes

Dans cette unité, nos discussions seront limitées aux équilibres de solubilité et acido-basiques. Les deux derniers types d'équilibres seront traités dans les deux prochaines unités de ce module.

**Équilibre de solubilité :** Dans l'équilibre de solubilité (voir l'équation ci-dessous),  $a$  moles de l'analyte  $A$  réagissent avec  $r$  moles de réactif  $R$ , pour former une espèce insoluble  $A_a R_r$ . Rappelons-nous que l'**état standard** pour une solution solide est l'unité (c.-à-d.,  $x=1$ ). Le précipité solide est présumé pur, donc  $x=1$ . Ainsi, la concentration de  $A_a R_r$  (s) n'apparaît pas dans l'équation du produit de solubilité ci-dessous.



$$K_{sp} = [A]^a [R]^r$$

où  $K_{sp}$  est défini comme la constante du produit de solubilité.

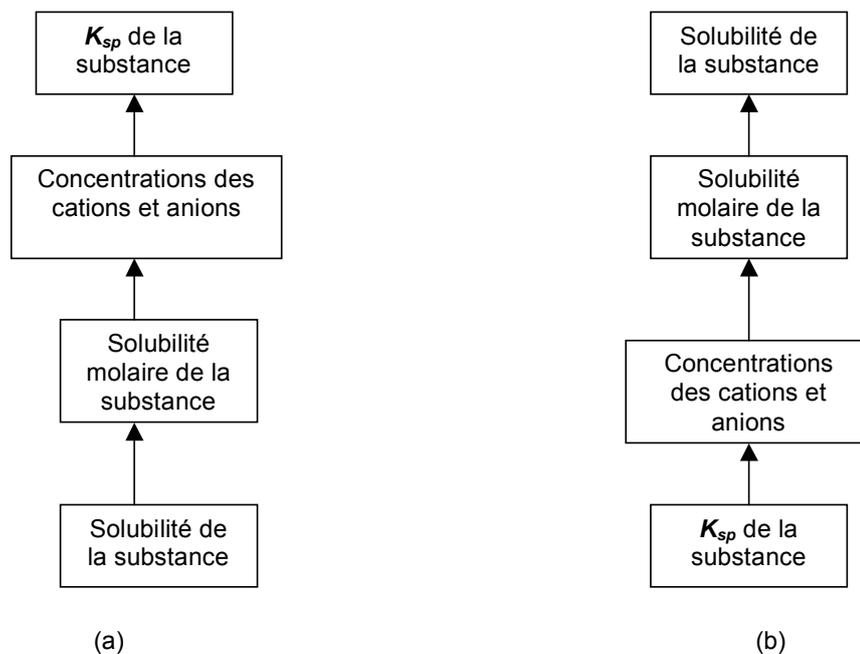


Les étapes pour

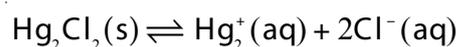
- (a) calculer  $K_{sp}$  à partir des données de solubilité;
- (b) calculer la solubilité à partir du  $K_{sp}$

sont données dans la figure ci-dessous.

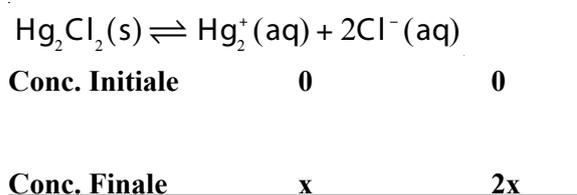
Ici, la **solubilité molaire** est le nombre de moles de soluté dans 1 L d'une solution étalon ( $\text{mol.L}^{-1}$ ), et la solubilité, le nombre de grammes de soluté dans 1 L d'une solution saturée ( $\text{g.L}^{-1}$ ). Noter que ces 2 expressions font référence à la concentration de solutions saturées à une température donnée (généralement  $25^\circ\text{C}$ ).



**Exemple 1 :** Considérer la réaction dans laquelle un sel solide de chlorure de mercure est dissout dans l'eau pour donner ses ions en solution comme démontré ci-dessous :



Si le produit de solubilité  $K_{sp}$  est  $1.2 \times 10^{-18}$ , alors





où  $x$  est égal à la solubilité seulement si une petite quantité de la paire d'ions est formée. Donc,

$$K_{sp} = 1.2 \times 10^{-18} = [\text{Hg}_2^{2+}] [\text{Cl}^-]^2$$

Ceci implique que :  $[\text{Hg}_2^{2+}] [\text{Cl}^-]^2 = 1.2 \times 10^{-18}$ . Ainsi  $(x) (2x)^2 = 1.2 \times 10^{-18}$

Par conséquent, la solubilité  $x = 6.7 \times 10^{-7}$  M.

Comme une partie du  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  peut ne pas se dissocier en ions libres, on dit que sa solubilité est d'au moins égale à  $6.7 \times 10^{-7}$  M.

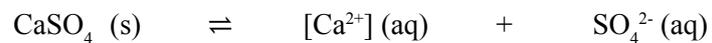
**Exemple 2 :** La solubilité du sulfate de calcium ( $\text{CaSO}_4$ ) est de 0,67 g/L. Calculer la valeur du  $K_{sp}$  pour le sulfate de calcium.

**Solution :**

Prendre note que la solubilité du  $\text{CaSO}_4$  nous est donnée et qu'on nous demande de calculer son  $K_{sp}$ . Les étapes de conversion selon la figure ci-dessus sont :

Solubilité du  $\text{CaSO}_4$  → Solubilité molaire de  $\text{CaSO}_4$  →  $[\text{Ca}^{2+}]$  et  $[\text{SO}_4^{2-}]$  →  $K_{sp}$  du  $\text{CaSO}_4$

Maintenant, considérons la dissociation de  $\text{CaSO}_4$  dans l'eau,  $s$  étant la solubilité molaire (en  $\text{mol.L}^{-1}$ ) de  $\text{CaSO}_4$ .



Initial (M) :		0	0
Changement (M) :	-s	+s	+s
Équilibre (M) :		s	s

Le produit de solubilité du  $\text{CaSO}_4$  est :

$$K_{sp} = [\text{Ca}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] = S^2$$

Premièrement, calculons le nombre de moles de  $\text{CaSO}_4$  dissouts dans 1 L de solution.



$$\frac{0.67 \text{ g CaSO}_4}{1 \text{ L solution}} \times \frac{1 \text{ mol CaSO}_4}{136.2 \text{ g CaSO}_4} = 4.9 \times 10^{-3} \text{ mol / L} = s$$

À partir de l'équilibre de solubilité on peut voir que pour chaque mole de  $\text{CaSO}_4$  dissout, 1 mole de  $\text{Ca}^{2+}$  et 1 mole de  $\text{SO}_4^{2-}$  sont produites. Ainsi, à l'équilibre

$$[\text{Ca}^{2+}] = 4.9 \times 10^{-3} \text{ M et } [\text{SO}_4^{2-}] = 4.9 \times 10^{-3} \text{ M}$$

Maintenant, nous pouvons calculer le  $K_{sp}$  :

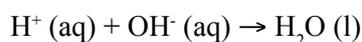
$$\begin{aligned} K_{sp} &= [\text{Ca}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] \\ &= (4.9 \times 10^{-3}) (4.9 \times 10^{-3}) \\ &= 2.4 \times 10^{-5} \end{aligned}$$

**Exercice 1 :** La solubilité du chromate de plomb ( $\text{PbCrO}_4$ ) est de  $4.5 \times 10^{-5} \text{ g.L}^{-1}$ . Calculer le produit de solubilité de ce composé.

### Équilibre acido-basique

**Théorie des acides et bases (Théories d'Arrhenius et de Bronsted-Lowry) :**

**Selon la théorie des acides d'Arrhenius :** Tous les acides contiennent des ions  $\text{H}^+$  et **toutes** les bases contiennent des ions  $\text{OH}^-$  ; et qu'une réaction acido-basique implique la réaction des ions hydrogène et hydroxyde pour former de l'eau selon l'équation ci-dessous :



où (**aq**) veut dire que les substances existent en milieu aqueux et (**l**) signifie en phase liquide.

Il y a cependant 2 problèmes avec la *théorie d'Arrhenius* :

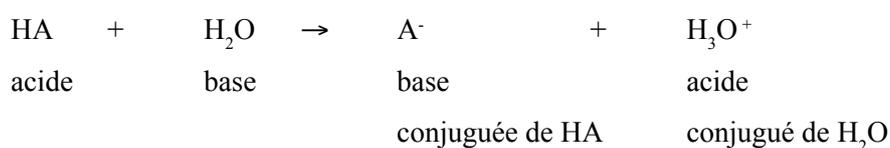
- (i) La théorie requiert que les bases comportent un groupement  $\text{OH}^-$ . Cependant, nous savons que l'ammoniac (formule  $\text{NH}_3$ ) ne contient pas de groupement  $\text{OH}^-$  mais est néanmoins une base.
- (ii) La théorie ne considère pas le rôle de l'eau,  $\text{H}_2\text{O}$ .



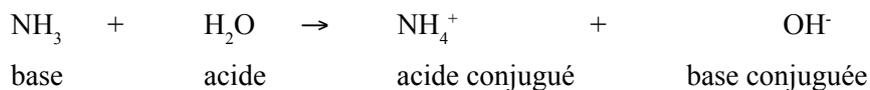
Ces lacunes sont surmontées par la *Théorie de Brønsted-Lowry*.

### Théorie des acides et bases de Brønsted-Lowry

**Acide :** *Un acide est une substance capable de donner un proton à une base.*

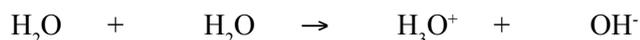


**Base :** *Une base est une substance capable d'accepter un proton d'un acide.*



On reconnaît maintenant que  $\text{NH}_3$  agit comme une base (accepteur de proton) à cause de son rôle d'accepteur d'un atome d'hydrogène dans la réaction et que l'eau,  $\text{H}_2\text{O}$ , agit comme un acide (donneur de proton). De plus,  $\text{H}_2\text{O}$  est maintenant considéré comme un solvant. L'acide conjugué du  $\text{NH}_3$  est  $\text{NH}_4^+$  tandis que la base conjuguée de l'eau dans la réaction est  $\text{OH}^-$ .  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$  forme une paire d'acide et base conjugués.

Dans ces deux exemples, l'eau agit soit comme un acide, soit comme une base malgré le fait qu'il s'agisse d'un seul solvant. Ainsi, l'eau est qualifiée de solvant amphiprotique. L'eau subit une autoionisation dans un processus appelé autoprotolyse, comme illustré ci-dessous :



Dans l'étude des réactions acido-basiques, la concentration de l'ion hydronium est importante; sa valeur indique l'acidité ou la basicité de la solution. Dans l'eau pure, seulement 1 molécule sur  $10^7$  subit l'autoprotolyse. Cela signifie que seule une très petite fraction des molécules d'eau est ionisée, ainsi la concentration de l'eau en molécules d'eau  $[\text{H}_2\text{O}]$  demeure pratiquement inchangée. Par conséquent, la constante d'équilibre pour l'autoionisation de l'eau selon l'équation ci-dessus est



$$K_c = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$

Et parce qu'on peut utiliser  $\text{H}^+$  (aq) et  $\text{H}_3\text{O}^+$  (aq) de façon interchangeable pour représenter le proton hydraté, la constante d'équilibre peut aussi être exprimée comme

$$K_c = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

Pour indiquer que la constante d'équilibre fait référence à l'autoionisation de l'eau, on remplace  $K_c$  par  $K_e$

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

Où  $K_e$  est la **constante des ions produits**, définie par le produit des concentrations molaires des ions  $\text{H}^+$  et  $\text{OH}^-$  à une température donnée.

Dans l'eau pure à 25°C, les concentrations des ions  $\text{H}^+$  et  $\text{OH}^-$  sont égales,  $[\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-7} \text{ M}$  et  $[\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-7} \text{ M}$ . À partir de l'équation ci-dessus

$$K_w = (1.0 \times 10^{-7} \text{ M})(1.0 \times 10^{-7} \text{ M}) = 1.0 \times 10^{-14}$$

Notez que, peu importe qu'il s'agisse d'eau pure ou d'une substance dissoute dans une solution aqueuse, la réaction suivante est toujours valide à 25°C :

$$K_e = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14}$$

Quand  $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$ , la solution aqueuse est dite neutre. Dans une solution acide, il y a un excès d'ions  $\text{H}^+$  et  $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$ . Dans une solution basique, il y a un excès d'ions hydroxyde, alors  $[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$ . En pratique, on peut changer la concentration des ions  $\text{H}^+$  ou  $\text{OH}^-$  en solution, mais on ne peut pas faire varier les deux de façon indépendante. Si on ajuste la solution pour obtenir  $[\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-6} \text{ M}$ , la concentration des ions  $\text{OH}^-$  doit changer pour devenir



$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.0 \times 10^{-6}} = 1.0 \times 10^{-8} \text{ M}$$

**Exemple :** Calculez la concentration des ions  $\text{H}^+$  dans une solution de nettoyage si la concentration des ions  $\text{OH}^-$  est de  $0.0025 \text{ M}$ .

**Solution :**

On nous donne la concentration des ions  $\text{OH}^-$  et on nous demande de calculer  $[\text{H}^+]$ . On sait aussi que  $K_e = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14}$ . Donc, en réécrivant l'équation,

$$[\text{H}^+] = \frac{K_e}{[\text{OH}^-]} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{0.0025} = 4.0 \times 10^{-12} \text{ M}$$

**Exercice 1 :** Calculez la concentration d'ions  $\text{OH}^-$  dans une solution de  $\text{HCl}$  dont la concentration en ions hydronium est  $1.4 \times 10^{-3} \text{ M}$ .

### Le pH comme mesure de l'acidité

Le **pH** d'une solution est défini comme l'opposé du logarithme de la concentration des ions hydronium (en  $\text{mol.L}^{-1}$ ).

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] \text{ or } \text{pH} = -\log [\text{H}^+]$$

Parce que le pH est une façon simple d'exprimer la concentration des ions hydronium, les solutions acides et basiques à  $25^\circ\text{C}$  peuvent être différenciées par leurs valeurs de pH, selon :

$$\text{Solutions acides : } [\text{H}^+] > 1.0 \times 10^{-7} \text{ M, pH} < 7.00$$

$$\text{Solutions basiques : } [\text{H}^+] < 1.0 \times 10^{-7} \text{ M, pH} > 7.00$$

$$\text{Solutions neutres : } [\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-7} \text{ M, pH} = 7.00$$



Notez que la valeur du pH augmente lorsque  $[H^+]$  diminue.

Maintenant, en prenant l'opposé du logarithme des deux côtés de l'équation

$$[H^+][OH^-] = 1.0 \times 10^{-14}$$

$$-\log ([H^+][OH^-]) = -\log (1.0 \times 10^{-14})$$

$$-(\log ([H^+]) + \log ([OH^-])) = -\log (1.0 \times 10^{-14})$$

$$-\log ([H^+]) - \log ([OH^-]) = 14.00$$

À partir des définitions du pH et pOH, on obtient

$$pH + pOH = 14.00$$

Cette expression nous apporte une autre façon d'écrire la relation entre la concentration des ions  $H^+$  et la concentration des ions  $OH^-$ .

**Exemple :** Le pH d'un échantillon d'eau de pluie prélevé dans une province de l'ouest du Kenya a été trouvé égal à 4.82. Calculez la concentration des ions  $H^+$  dans l'eau de pluie.

**Solution :** On sait que  $pH = -\log [H^+] = 4.82$

$$\text{Donc, } \log [H^+] = -4.82$$

$$\text{Ceci implique que } [H^+] = 10^{-pH} = 10^{-4.82}$$

$$\text{Ainsi } [H^+] = 10^{-4.82} = 1.5 \times 10^{-5} \text{ M.}$$

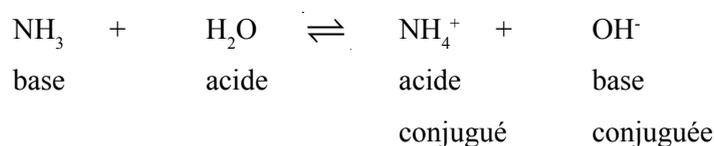
**Exercice 1 :** Si le pH d'un mélange de jus d'orange et de fruit de la passion est de 3.30, calculez la concentration des ions  $H^+$ .



**Exercice 2 :** Calculer la concentration des ions  $H^+$  en  $mol.L^{-1}$  pour des solutions ayant un pH de (a) 2.42, (b) 11.21, (c) 6.96, (d) 15.00

**Constante d'ionisation acido-basique :**

Pour la réaction dont l'équation est écrite ci-dessous,



on peut écrire l'expression d'équilibre suivante, appelée la constante d'ionisation de la base,  $K_b$ .

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = 1.8 \times 10^{-5}$$

Notez que l'eau n'apparaît pas explicitement dans l'expression d'équilibre parce que la réaction se déroule dans l'eau (l'eau étant le solvant). Il est important de noter que plus le  $K_b$  est élevé, plus la base est forte. Ainsi,  $NH_3$  étant une base faible, il y aura une quantité non négligeable de  $NH_3$  qui n'aura pas réagi dans la solution lorsque l'équilibre aura été atteint. Ceci explique la faible valeur de son  $K_b$ .

**Force des acides et bases**

On suppose que les **acides forts** s'ionisent complètement dans l'eau. Des exemples d'acides forts : l'acide chlorhydrique ( $HCl$ ), l'acide nitrique ( $HNO_3$ ), l'acide perchlorique ( $HClO_4$ ) et l'acide sulfurique ( $H_2SO_4$ ). La plupart des acides sont des **acides faibles**, qui s'ionisent partiellement dans l'eau.

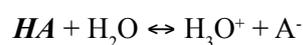
Les **bases fortes** s'ionisent totalement dans l'eau. Des exemples de bases fortes : les hydroxydes de métaux alcalins (p. ex.,  $NaOH$ ,  $KOH$ , etc.).



## Dissociation des acides et bases faibles

*Acides faibles :*

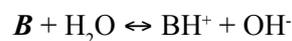
Si **HA** est un acide faible, alors



$$K_A = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

*Bases faibles :*

Si **B** est une base faible, alors



$$K_B = \frac{[OH^-][BH^+]}{[B]}$$

Notez qu'on pas tenu compte de la concentration de l'eau dans l'écriture de l'expression des deux constante  $K_A$  et  $K_B$  car c'est une constante.

**Exemple :** Déterminez le pH d'une solution de 0.10 M d'acide acétique, si la constante de dissociation de l'acide  $K_A$  est  $2.24 \times 10^{-5}$ .

**Solution :**

On doit savoir que l'acide acétique est un acide faible qui s'ionise partiellement. Ceci peut être représenté par la réaction d'équilibre suivante :



où **HA<sub>C</sub>** représente l'acide acétique faible.



$$K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = 2.24 \times 10^{-5}$$

Étant donné qu'un ion  $\text{H}_3\text{O}^+$  et un ion  $\text{A}^-$  sont produits pour chaque  $\text{HA}$  qui se dissocie :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-]$$

Aussi,

$$[\text{HA}] = 0.10 \text{ M} - [\text{H}_3\text{O}^+]$$

Supposons  $y = [\text{H}_3\text{O}^+]$ , alors

$$K_A = 2.24 \times 10^{-5} = y^2 / (0.10 - y)$$

Réécrire l'expression donne une équation quadratique de forme

$$y^2 + 2.24 \times 10^{-5} y - 2.24 \times 10^{-6} = 0$$

Notez que cette équation quadratique peut-être résolue (en utilisant

$$y = \frac{-b \pm \sqrt{(b^2 - 4ac)}}{2a})$$

ou estimée en assumant que la quantité d'acide dissociée est négligeable, lorsque comparée à la forme non dissociée ( $\text{HA}$ ).

$$\text{Résoudre pour } y = \frac{-b \pm \sqrt{(b^2 - 4ac)}}{2a} :$$

$$y = [-2.24 \times 10^{-5} + \{(2.24 \times 10^{-5})^2 - (4 \times 2.24 \times 10^{-6})\}^{1/2}]/2$$

$$y = 0.00149$$

$$\text{Ainsi, pH} = -\log(0.00149) = 2.82$$



**Exercice 1 :** Le  $K_A$  de l'acide benzoïque est égal à  $6.5 \times 10^{-5}$ . Calculez le pH d'une solution d'acide benzoïque de 0.10 M.

**Exercice 2 :** Le pH d'une solution acide est 6.20. Calculez le  $K_a$  pour cet acide. La concentration initiale d'acide est 0.010 M.

### Dissociation des bases faibles

Les calculs sont essentiellement les mêmes que pour les acides faibles. L'expression importante à retenir est :

$$pH + pOH = pK_e = 14.00$$

Aussi, il peut être démontré que  $pK_A + pK_B = 14.00$ , où  $pK_A = -\log(K_A)$

À noter :

- Si vous commencez avec un acide, des conditions acides ou l'acide conjugué d'une base, alors effectuez vos calculs en utilisant  $K_A$ .
- Si vous commencez avec une base, des conditions basiques ou la base conjuguée d'un acide, effectuez vos calculs en utilisant  $K_B$ .
- Vous pouvez facilement convertir le pH en pOH (c.-à-d.,  $pH + pOH = 14.00$ ) et le  $K_A$  en  $K_B$  (c.-à-d.,  $pK_A + pK_B = 14.00$ ).

### Notions fondamentales de l'analyse volumétrique

L'analyse volumétrique ou titrimétrique est une technique d'analyse quantitative qui emploie un **titrage** pour comparer une solution inconnue avec un étalon. Lors d'un **titrage**, un volume mesuré et contrôlé d'une **solution étalonnée**, une solution contenant une concentration connue de réactif « A » dans une burette est ajoutée progressivement à une solution de volume connu (mesuré par une pipette) contenant une substance à doser (analyte) de concentration inconnue de réactif « B ». Le titrage se poursuit jusqu'à ce que le réactif « B » soit consommé. Ce moment est le *point d'équivalence*. (Le titrage s'arrête lorsqu'un volume suffisant de la solution titrante a été ajouté pour faire réagir tout l'analyte). À cet instant, le nombre d'*équivalents* de « A » ajouté est égal au nombre d'*équivalents* de « B » initialement présent dans l'inconnu.

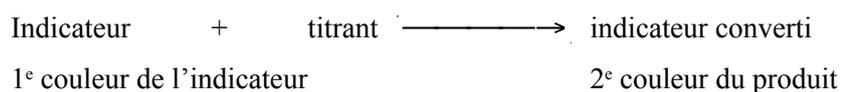


Un **indicateur coloré**, une *substance qui a une couleur très différente en milieu acide et basique*, est généralement ajoutée dans le ballon de réaction pour signaler quand et si tout l'analyte a réagi. L'utilisation d'indicateurs permet d'observer le point de virage. Le titrant réagit avec un deuxième produit chimique, l'**indicateur coloré**, après avoir réagi complètement avec l'analyte dans la solution. L'indicateur subit un changement qui peut être détecté (comme la couleur). Le volume de titrant requis pour la détection du point d'équivalence est le **point de virage**. Notez que le **point de virage** et **point d'équivalence** sont rarement les mêmes. Idéalement, nous souhaitons que le **point d'équivalence** et le **point de virage** soient les mêmes. Cela se produit rarement en raison des méthodes utilisées pour observer le point de virage. Par conséquent, nous obtenons une **erreur de titrage**, la *différence entre le point de virage et le point d'équivalence*, ce qui conduit à un **excès de titrage**.

Le **point de virage** est le point où une quantité suffisante de l'indicateur a été convertie pour permettre sa détection. La séquence des événements peut être démontrée schématisée comme suit :



Suivi de



**Note** : la dernière étape ne requiert pas que tout l'indicateur ait réagi. En fait, il vaut mieux qu'un très petit pourcentage réagisse pour rendre visible le changement de couleur.

Pour que les méthodes d'analyse volumétrique soient utiles, la réaction doit être totale à 99 % dans un court laps de temps. Dans presque tous les cas, le *titrant* est mesuré à l'aide d'une *burette*. Quand un titrant réagit directement avec un analyte (ou avec un produit de l'analyte et certains composés intermédiaires), la procédure est appelée **titrage direct**. La méthode alternative est appelée **titrage en retour**.

Ici, un réactif intermédiaire est ajouté au-delà de la quantité nécessaire pour épuiser la substance à analyser, puis la quantité exacte de l'excédent est déterminée par titrage de l'intermédiaire qui n'a pas réagi avec le titrant. Quel que soit le type de titrage, un **indicateur coloré** est toujours utilisé pour détecter le **point d'équivalence**. Les plus courants sont les **indicateurs internes**, les *composés ajoutés à la solution de réactifs qui subissent un changement brutal d'une propriété physique*



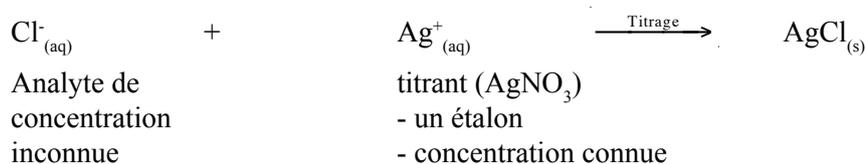
(généralement l'absorbance ou la couleur) à ou près du point d'équivalence. Parfois, l'analyte ou le titrant servira cette fonction (auto-indicateur). Les **indicateurs externes**, des dispositifs électrochimiques tels que les pH-mètres, peuvent aussi être utilisés. Idéalement, le titrage doit être arrêté précisément au **point d'équivalence**. Toutefois, une erreur aléatoire et systématique toujours présente se traduit souvent par un **point de virage**, le moment où le titrage est arrêté, qui n'est pas tout à fait le même que le **point d'équivalence**. Heureusement, l'erreur systématique peut être estimée en effectuant un **titrage à blanc**. Dans de nombreux cas, le titrant n'est pas disponible dans une forme stable de composition bien déterminée. Au cas échéant, le titrant doit être **étalonné** (généralement par analyse volumétrique) par un composé qui est disponible dans une forme stable et pure (c.-à-d., un étalon primaire).

Notez qu'en mesurant avec précision le volume de titrant qui est ajouté (en utilisant une burette), la quantité dans l'échantillon peut être déterminée.

Pour une analyse titrimétrique réussie, les éléments suivants doivent être remplis :

- Le titrant doit être un étalon ou avoir été étalonné.
- La réaction doit aboutir à un point d'équivalence stable et bien déterminé.
- Le point d'équivalence doit pouvoir être détecté.
- Le volume ou masse de titrant et d'échantillon doivent être connus précisément.
- La réaction doit être précise. Il ne doit pas y avoir de réactions secondaires.
- La réaction doit être à peu près complète au point d'équivalence. En d'autres termes, l'équilibre chimique doit favoriser la formation des produits.
- La vitesse de réaction doit être suffisamment grande pour être pratique.

**Illustration :** Dans la détermination du chlorure, 50 ml d'une solution 0.1M de  $\text{AgNO}_3$  serait nécessaire pour réagir complètement avec 0.005 mole de chlorure présente dans la solution.



**Équation équilibrée pour la réaction :**  $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{AgCl}(\text{s})$ . Ici, 1 mole d'ions  $\text{Ag}^+$  réagit stœchiométriquement avec 1 mole d'ions  $\text{Cl}^-$ . Donc 50 ml (0.05 L) d'un étalon 0.10 M de  $\text{AgNO}_3$  qui contient 0.005 mole (= 0.10 mole  $\text{L}^{-1}$  x 0.050 L) nécessite un nombre équivalent de moles d'ions  $\text{Cl}^-$ .



**Note :** Puisque la solution de titrant doit être de composition et de concentration connues, nous voudrions idéalement commencer avec un matériau étalon primaire, un composé de haute pureté utilisé pour préparer la solution étalon ou pour étalonner celle-ci. Une **solution étalon** est de concentration connue. La concentration d'une **solution étalon** est généralement exprimée en molarité (mole/litre). Le processus par lequel la concentration d'une solution est déterminée est appelé **étalonnage**. En raison de la disponibilité de certaines substances reconnues comme des étalons primaires, l'**étalonnage** de la solution n'est pas nécessaire dans de nombreux cas. Les solutions étalons primaires sont analytiquement pures, et en dissolvant une quantité connue d'étalon primaire dans un milieu approprié et en diluant dans un volume déterminé, une solution de concentration connue est facilement préparée. Cependant, la plupart des solutions étalons sont préparées à partir de substances qui ne sont pas analytiquement pures et doivent être étalonnées par rapport à un étalon primaire convenable.

Les éléments suivants sont les exigences souhaitées d'un **étalon primaire** :

- Haute pureté.
- Stable dans l'air et en solution : la composition ne devrait pas être altérée dans l'air à température ordinaire ou modérément élevée.
- Non hygroscopique.
- Peu coûteux.
- Poids élevé : le poids équivalent doit être assez élevé afin de réduire les effets de l'erreur de pesée.
- Facilement soluble dans le solvant, dans les conditions de l'analyse.
- Durant le titrage, aucun produit d'interférence ne devrait être présent.
- L'étalon primaire devrait être incolore avant et après le titrage pour éviter toute interférence avec les indicateurs colorés.
- Réagit rapidement et stoechiométriquement avec l'analyte.

Les éléments suivants sont aussi les exigences souhaitées d'une **solution étalon primaire** :

- Avoir une stabilité à long terme dans le solvant.
- Réagir rapidement avec l'analyte.
- Réagir totalement avec l'analyte.
- Être sélectif à l'analyte.



Les étalons primaires les plus couramment utilisés sont :

**A. Étalons acidimétriques.**

Carbonate de sodium ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , poids équivalent 53.00) et Borax ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , poids équivalent 63.02)

**B. Étalons alcalimétriques.**

Acide sulfamique ( $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ , poids équivalent 97.098),

Biphthalate de potassium ( $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ , poids équivalent 204.22)

Acide oxalique ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , poids équivalent 63.02)

Il s'agit d'un deuxième système de composés chimiques utilisé comme substitut à un *étalon primaire* convenable. Toutefois, la *solution étalon secondaire* doit toujours être étalonnée à l'aide d'un étalon primaire.

**Exercice 1 :** *Discutez les termes analytiques suivants : Solution étalon; étalons primaires; solution étalonnée; étalonnage; point de virage d'un titrage; point d'équivalence d'un titrage; et erreur de titrage.*

**Résumé**

Les exigences ou composantes de base d'une méthode volumétrique sont :

- Une solution étalon (c.-à-d., titrant) de concentration connue, qui réagit avec l'analyte dans une stoechiométrie connue et reproductible (c.-à-d., acido-basique, précipitation, oxydoréduction, formation d'un complexe).
- Un dispositif pour mesurer la masse ou le volume de l'échantillon (p. ex., pipette, cylindre gradué, ballon volumétrique, balance analytique).
- Un dispositif pour mesurer le volume de titrant ajouté (c.-à-d., burette).
- Si la réaction titrant-analyte n'est pas suffisamment spécifique, un pré-traitement pour retirer les interférents est nécessaire.
- Un moyen par lequel le point de virage peut être déterminé. Il peut s'agir d'un indicateur interne (p. ex., phénolphtaléine) ou d'un indicateur externe (p. ex., pH-mètre).

**Appareillage pour l'analyse titrimétrique**

Les appareils les plus couramment utilisés dans le dosage volumétrique sont la pipette, la burette, l'éprouvette graduée, le ballon jaugé et l'erenmeyer. Des mesures fiables du volume sont effectuées à l'aide d'une pipette, burette et d'une fiole jaugée. L'erenmeyer est préféré pour le titrage à cause de la forme de son col qui minimise les pertes de titrant durant le titrage.



## Classification des réactions en analyse volumétrique (titrimétrie)

N'importe quel type de réaction chimique en solution devrait théoriquement être utilisé pour l'analyse titrimétrique. Cependant, les réactions les plus souvent utilisées se répartissent en deux catégories principales :

- (a) Celles où aucune modification de l'état d'oxydation ne se produit. Elles dépendent de l'association d'ions.
- (b) Les réactions d'oxydation-réduction : celles-ci mettent en jeu un changement de l'état d'oxydation (c.-à-d., un transfert d'électrons).

Pour plus de commodité toutefois, ces deux types de réactions sont divisés en quatre classes principales :

- (i) Les réactions de neutralisation ou acidimétrie et alcalimétrie :  

$$\text{HA} + \text{B} \rightarrow \text{HB}^+ + \text{A}^-$$
- (ii) Les réactions de précipitation :  

$$\text{M}(\text{aq}) + n\text{L}(\text{aq}) \rightarrow \text{ML}_n(\text{s})$$
- (iii) Les réactions d'oxydation-réduction :  $\text{Ox} + \text{Red} \rightarrow \text{Red}' + \text{Ox}'$
- (iv) Les réactions de formation d'ions complexes  

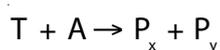
$$\text{M}(\text{aq}) + n\text{L}(\text{aq}) \rightarrow \text{ML}_n(\text{aq})$$

Dans cette unité, nous nous concentrerons sur les réactions de neutralisation. Les deux derniers sous-thèmes seront traités dans les deux prochaines unités de ce module.

## Théorie générale des titrages

Pour déterminer ce qui se passe au cours d'un processus de titrage, certaines des théories de l'équilibre chimique (déjà abordées dans cette unité ainsi que dans un précédent module intitulé Chimie générale) sont souvent utilisées. Bien comprendre ce qui se passe lors d'une expérience de titrage permet de réaliser un titrage et de choisir un indicateur de façon judicieuse.

Soit une réaction de titrage hypothétique illustrée comme suit :



où T est le titrant (considéré comme un étalon), A est la solution titrée (considéré comme l'analyte inconnu dont la concentration est recherchée), et  $\text{P}_x$  et  $\text{P}_y$  sont des produits.

Notez que le degré de réalisation de la réaction hypothétique ci-dessus est déterminée

par la grandeur de la constante d'équilibre,  $K_{\text{eq}} = \frac{[\text{P}_x][\text{P}_y]}{[\text{T}][\text{A}]}$ .



Supposons que  $C_t$  est la concentration du titrant qui doit être connue (dans la burette) et  $C_A$  est la concentration de l'analyte inconnu A dans le ballon de titrage avant que le titrant ne soit ajouté. Pour les besoins de nos illustrations ici, nous supposerons que  $C_t$  et  $C_A$  sont connues.

Afin de comprendre ce qui se produit dans un ballon de titrage, nous allons considérer une seule étape de titrage comprenant quatre (4) régions distinctes décrites ci-dessous :

- **Région 1 – L'étape initiale (c.-à-d., avant tout ajout de titrant) :** Ici, une solution pure de l'analyte A est placée dans un ballon de titrage avant que tout volume de réactif ne soit ajouté. À ce moment, il n'y a pas encore de titrant T dans le ballon, et il n'y a pas encore de produits  $P_x$  ou  $P_y$  formés et [A] dans le ballon de titrage est une fonction de  $C_A$ .
- **Région 2 – Avant le point d'équivalence (c.-à-d., après addition du titrant, mais avant le point d'équivalence) :** Ici, le volume de réactif ajouté à l'analyte n'est pas suffisant pour rendre la réaction complète (quand il y a excès d'analyte). Ainsi, dans cette région, T devient le réactif limitant, et donc, il n'y aura qu'un peu de T dans la solution (en fait, [T] dans le ballon devrait être nulle si la réaction était totale). Par conséquent, seulement A,  $P_x$  et  $P_y$  seraient présents en quantité mesurable.
- **Région 3 – Au point d'équivalence :** Dans cette région, la quantité de réactif ajoutée est chimiquement équivalente à la quantité de la substance analysée (analyte). Le point d'équivalence est défini comme le point où il n'y aurait ni T ni A présents si la réaction était totale. En réalité cependant, il y a souvent très peu de T ou A présents et il existe une relation très simple entre [T] et [A]. Comme attendu, seuls  $P_x$  et  $P_y$  seraient présents en quantité mesurable.
- **Région 4 – Après le point d'équivalence :** Ici la quantité de réactif ajoutée est plus grande que la quantité de substance à déterminer. Dans cette région, A devient désormais le réactif limitant, et donc, il y aura très peu de A (selon que la réaction soit complétée, dans ce cas [A] = 0) dans la solution. Seuls T,  $P_x$  et  $P_y$  sont présents en quantité mesurable dans le ballon de titrage.

Compte tenu de ce qui précède, il est clair que la méthode pour déterminer ce qui est réellement présent dans un ballon de titrage durant un titrage dépend de la région considérée. Pour démontrer ce qui se passe et de quelle façon les concentrations de toutes les substances présentes varient au cours d'un processus de titrage, les titrages acido-basiques seront utilisés comme des exemples de titrages en général. Les types de titrage acido-basiques qui seront pris en compte dans cette unité sont :

- A) Titration d'un acide fort par une base forte
- B) Titration d'un acide faible par une base forte
- C) Titration d'une base faible par un acide fort
- D) Titration d'un acide faible polyprotique par une base forte

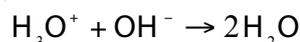


Notez que l'état du système à chacune des étapes mentionnées ci-dessus est en fonction du type de processus de titrage acido-basique. Cet état est bien décrit en traçant des courbes de pH en fonction du volume de base ajouté. Cette courbe est appelée courbe de titrage.

Examinons maintenant chacun des types de titrage acido-basiques mentionnés ci-dessus.

### Titration d'un acide fort par une base forte

La réaction entre HCl (considéré ici comme l'inconnu) et NaOH (le titrant) sera utilisée comme exemple. Tel qu'annoncé précédemment, les acides forts sont dissociés à 100 % dans l'eau (c.-à-d.,  $(\text{H}^+, \text{Cl}^-) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$ ) et les bases fortes sont 100 % dissociées (c.-à-d.,  $(\text{Na}^+, \text{OH}^-) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{OH}^- + \text{Na}^+$ ). Ainsi, la réaction entre HCl et NaOH peut être exprimée comme suit :



Ici,  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$  sont des ions spectateurs et ne participent pas à la réaction de titrage. Dans cette réaction,  $\text{Cl}^-$  n'est ni ajouté dans le ballon ni consommé dans la réaction au cours du processus de titrage. Ainsi, le nombre de moles de  $\text{Cl}^-$  reste constant tandis que sa concentration diminue due à la dilution. (Rappelez-vous que le volume de solution dans le flacon augmente à mesure que le titrage progresse et ce processus de dilution a un effet sur les concentrations.)

Si  $C_t$  est la concentration de titrant dans la burette et dont la valeur est fixée;  $C_A$ , la valeur fixe, lui aussi de la concentration de l'analyte inconnu A dans le ballon avant le titrage;  $V_t$  le volume de titrant ajouté au ballon de titrage; et  $V_A$  le volume de l'analyte inconnu placé initialement dans le ballon de titrage, alors la concentration de  $\text{Cl}^-$ ,  $[\text{Cl}^-]$  qui ne dépend pas de la région du titrage est donnée par

$$[\text{Cl}^-] = \frac{\text{mol}}{\text{Volume}} = \frac{C_A V_A}{(V_A + V_t)} \text{ et } p\text{Cl} = -\log[\text{Cl}^-]$$

$\text{Na}^+$  est continuellement ajouté au ballon de titrage durant le cours du processus de titrage, mais il ne réagit pas. Par conséquent, la concentration de  $\text{Na}^+$ ,  $[\text{Na}^+]$ , augmentera continuellement et sa concentration ne dépendra pas de la région du titrage et est donnée par

$$[\text{Na}^+] = \frac{\text{mol}}{\text{Volume}} = \frac{C_t V_t}{(V_A + V_t)} \text{ et } p\text{Na} = -\log[\text{Na}^+]$$



Puisque les espèces  $H_3O^+$  et  $OH^-$  sont impliqués dans la réaction de titrage, le calcul de  $[H_3O^+]$  et  $[OH^-]$  dans le ballon de titrage dépendra maintenant de la région du titrage. Ceci est examiné ci-dessous.

Supposons que  $C_a$  soit la concentration de l'acide fort présent dans le ballon à tout moment pendant le processus de titrage, et  $C_b$  la concentration de la base forte réellement présente dans le ballon de titrage à tout moment du titrage. Notez que ces valeurs seront toujours différentes de  $C_t$  et  $C_A$ .

Examinons maintenant ce qui arrive à la concentration de  $[H_3O^+]$  et  $[OH^-]$  dans chacune des régions de titrage discutées ci-dessus.

**Région 1 :** Ceci est une simple solution de l'acide fort présent dans le ballon de titrage.  $[H_3O^+] = C_a = C_A$  et  $pH = -\log[H_3O^+]$  et  $pOH = 14.00 - pH$

**Région 2 :** À mesure que le titrant (base forte) est ajouté, une partie de l'acide fort est consommée, mais la base forte n'est pas encore présente. Ainsi, seul l'acide fort influence le pH de la solution dans le ballon de titrage.

Nombre de moles d'acide restant = (Nombre de moles initial d'acide - Nombre de moles de base ajoutées)

$$C_a = \frac{\text{nombre de moles d'acide restant}}{\text{volume total}} = \frac{(C_a V_a - C_t V_t)}{(V_a + V_t)}$$

$$[H^+] = C_a = \frac{(V_a C_A - V_t C_t)}{(V_a + V_t)} \quad \text{si } C_a \gg 2Ke^{1/2}$$

**Région 3 :** Dans cette région, il n'y a ni acide fort, ni base forte présents dans le ballon de titrage. La solution contient tout simplement le sel NaCl, le produit de la réaction acido-basique. Étant donné que ni  $Na^+$ , ni  $Cl^-$ , n'affecte le pH de la solution, le pH sera celui de l'eau pure.

$$[H^+] = (K_w)^{1/2} \text{ ou } pH = 7.00$$

**Région 4 :** Dans cette région, tout l'acide fort est maintenant épuisé et il existe un excès de base forte. Par conséquent, le pH de la solution est déterminé par cet excès de base forte.

Nombre de moles de base présentes = (Nombre de moles totales de base ajoutée - Nombre de moles d'acide contenu dans le ballon au début du titrage).

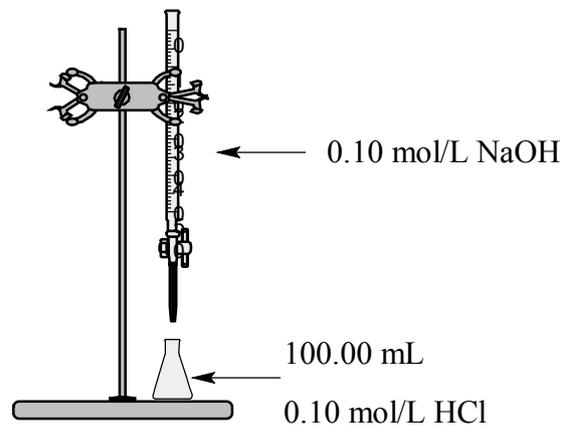
$$C_b = \frac{\text{nombre de moles de base présentes}}{\text{volume total}} = \frac{(C_t V_t - C_a V_a)}{(V_a + V_t)}$$



$$[\text{OH}^-] = C_b = \frac{(V_t C_t - V_a C_A)}{(V_a + V_t)} \quad \text{si } C_b \gg Ke^{1/2}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{Ke}{[\text{OH}^-]}$$

**Exemple :** Considérez le titrage de 100.0 mL d'une solution de HCl de 0.100 mol/L avec une solution étalon de NaOH de 0.100 mol/L.



**Région 1 :** Avant l'addition de tout titrant. La solution de 100.0 mL contient un acide fort HCl et le volume total est 100.0 mL (0.100 L).

$$[\text{Na}^+] = 0.0 \text{ mol/L}$$

$$[\text{Cl}^-] = \frac{(0.100 \text{ L})(0.100 \text{ mol/L})}{(0.100 \text{ L})} = 0.100 \text{ mol/L}$$

$$[\text{H}^+] = C_a = \frac{(0.100 \text{ L})(0.100 \text{ mol/L})}{(0.100 \text{ L})} = 0.100 \text{ mol/L}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{(0.100)} = 1.00 \times 10^{-13} \text{ mol/L}$$



**Région 2 :** Après l'addition de, disons 50.00 mL de NaOH. La solution contient encore un acide fort et le volume total est 150.0 mL.

$$[\text{Na}^+] = \frac{(0.0500 \text{ L})(0.100 \text{ mol/L})}{(0.1500 \text{ L})} = 0.0333 \text{ mol/L}$$

$$[\text{Cl}^-] = \frac{(0.100 \text{ L})(0.100 \text{ mol/L})}{(0.1500 \text{ L})} = 0.0667 \text{ mol/L}$$

$$[\text{H}^+] = C_a = \frac{(0.100 \text{ L})(0.100 \text{ mol/L}) - (0.0500 \text{ L})(0.100 \text{ mol/L})}{(0.1500 \text{ L})}$$

$$C_a = 0.0333 \text{ mol/L}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{(0.0333)} = 3.00 \times 10^{-13} \text{ mol/L}$$

**Région 3 :** Après l'addition de, disons 99.00 mL de NaOH. La solution contient très peu de l'acide fort et le volume total est 199.0 mL.

$$[\text{Na}^+] = \frac{(0.0990 \text{ L})(0.100 \text{ mol/L})}{(0.1990 \text{ L})} = 0.0498 \text{ mol/L}$$

$$[\text{Cl}^-] = \frac{(0.100 \text{ L})(0.100 \text{ mol/L})}{(0.1990 \text{ L})} = 0.0502 \text{ mol/L}$$

$$[\text{H}^+] = C_a = \frac{(0.100 \text{ L})(0.100 \text{ mol/L}) - (0.0990 \text{ L})(0.100 \text{ mol/L})}{(0.1990 \text{ L})}$$

$$C_a = 5.03 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{(5.03 \times 10^{-4})} = 1.99 \times 10^{-11} \text{ mol/L}$$

**Région 3 suite :** Après l'addition de, disons 99.90 mL de NaOH. La solution contient encore moins de l'acide fort et le volume total est 199.90 mL.

$$[\text{Na}^+] = \frac{(0.0999 \text{ L})(0.100 \text{ mol/L})}{(0.1999 \text{ L})} = 0.04998 \text{ mol/L}$$

$$[\text{Cl}^-] = \frac{(0.100 \text{ L})(0.100 \text{ mol/L})}{(0.1999 \text{ L})} = 0.05003 \text{ mol/L}$$



$$[\text{H}^+] = \text{C}_a = \frac{(0.100 \text{ L})(0.100 \text{ mol/L}) - (0.0999 \text{ L})(0.100 \text{ mol/L})}{(0.1999 \text{ L})}$$

$$\text{C}_a = 5.00 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{(5.00 \times 10^{-5})} = 1.999 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$$

**Région 3 suite :** Après l'addition de, disons 99.99 mL de NaOH. La solution contient encore moins de l'acide fort et le volume total est 199.99 mL.

$$[\text{Na}^+] = \frac{(0.09999 \text{ L})(0.100 \text{ mol/L})}{(0.19999 \text{ L})} = 0.049998 \text{ mol/L}$$

$$[\text{Cl}^-] = \frac{(0.100 \text{ L})(0.100 \text{ mol/L})}{(0.19999 \text{ L})} = 0.050003 \text{ mol/L}$$

$$[\text{H}^+] = \text{C}_a = \frac{(0.100 \text{ L})(0.100 \text{ mol/L}) - (0.09999 \text{ L})(0.100 \text{ mol/L})}{(0.19999 \text{ L})}$$

$$\text{C}_a = 5.00 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{(5.00 \times 10^{-6})} = 2.00 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$$

**Région 3 suite :** Après l'addition de 100.00 mL de NaOH. La solution ne contient ni acide fort ni base forte et le volume total est 200.00 mL.

$$[\text{Na}^+] = [\text{Cl}^-] = \frac{(0.100 \text{ L})(0.100 \text{ mol/L})}{(0.200 \text{ L})} = 0.0500 \text{ mol/L}$$

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 1.00 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$$

**Région 4 :** Après l'addition de, disons 100.01 mL de NaOH. La solution contient un petit peu de la base forte et le volume total est 200.01 mL.

$$[\text{Na}^+] = \frac{(0.10001 \text{ L})(0.100 \text{ mol/L})}{(0.20001 \text{ L})} = 0.0500025 \text{ mol/L}$$



$$[\text{Cl}^-] = \frac{(0.100 \text{ L})(0.100 \text{ mol/L})}{(0.20001 \text{ L})} = 0.0499975 \text{ mol/L}$$

$$[\text{OH}^-] = C_b = \frac{(0.10001 \text{ L})(0.100 \text{ mol/L}) - (0.100 \text{ L})(0.100 \text{ mol/L})}{(0.20001 \text{ L})}$$

$$C_b = 4.99975 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{(4.99975 \times 10^{-6})} = 2.00 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$$

**Région 4 suite :** Après l'addition de 100.10 mL de NaOH. La solution contient un peu de base forte et le volume est 200.10 mL.

$$[\text{Na}^+] = \frac{(0.1001 \text{ L})(0.100 \text{ mol/L})}{(0.2001 \text{ L})} = 0.050025 \text{ mol/L}$$

$$[\text{Cl}^-] = \frac{(0.100 \text{ L})(0.100 \text{ mol/L})}{(0.2001 \text{ L})} = 0.049975 \text{ mol/L}$$

$$[\text{OH}^-] = C_b = \frac{(0.1001 \text{ L})(0.100 \text{ mol/L}) - (0.100 \text{ L})(0.100 \text{ mol/L})}{(0.2001 \text{ L})}$$

$$C_b = 4.9975 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{(4.9975 \times 10^{-5})} = 2.001 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$$

**Région 4 suite :** Après l'addition de 110.00 mL de NaOH. La solution contient plus de base forte et le volume total est 210.00 mL.

$$[\text{Na}^+] = \frac{(0.110 \text{ L})(0.100 \text{ mol/L})}{(0.210 \text{ L})} = 0.05238 \text{ mol/L}$$

$$[\text{Cl}^-] = \frac{(0.100 \text{ L})(0.100 \text{ mol/L})}{(0.210 \text{ L})} = 0.04762 \text{ mol/L}$$

$$[\text{OH}^-] = C_b =$$

$$\frac{(0.110 \text{ L})(0.100 \text{ mol/L}) - (0.100 \text{ L})(0.100 \text{ mol/L})}{(0.210 \text{ L})} = 4.762 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$



$$[\text{H}^+] = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{(4.762 \times 10^{-3})} = 2.1 \times 10^{-12} \text{ mol/L}$$

**Région 4 suite :** Après l'addition de 150.00 mL de NaOH. La solution contient encore plus de base forte est le volume total est 250.00 mL.

$$[\text{Na}^+] = \frac{(0.150 \text{ L})(0.100 \text{ mol/L})}{(0.250 \text{ L})} = 0.06 \text{ mol/L}$$

$$[\text{Cl}^-] = \frac{(0.100 \text{ L})(0.100 \text{ mol/L})}{(0.250 \text{ L})} = 0.04 \text{ mol/L}$$

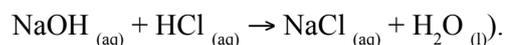
$$[\text{OH}^-] = C_b =$$

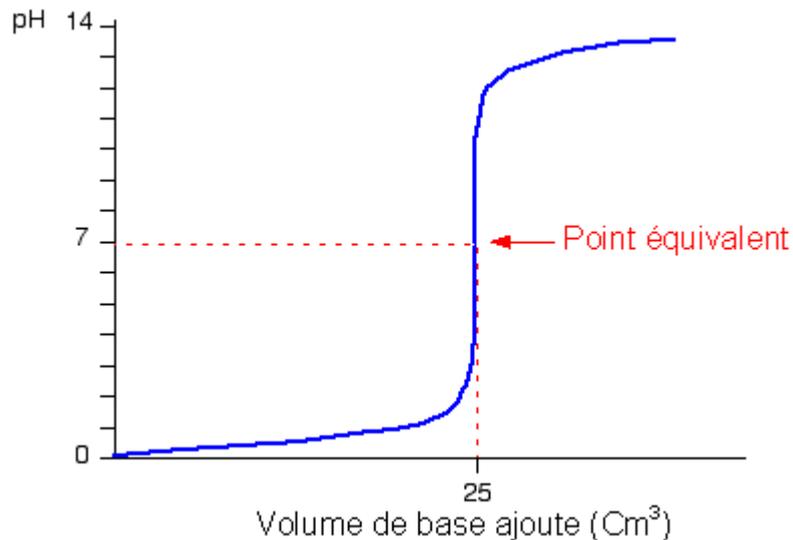
$$\frac{(0.150 \text{ L})(0.100 \text{ mol/L}) - (0.100 \text{ L})(0.100 \text{ mol/L})}{(0.250 \text{ L})} = 0.02 \text{ mol/L}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{(0.02)} = 5.0 \times 10^{-13} \text{ mol/L}$$

Le résultat d'une telle série de calculs peut désormais être représenté par un graphique du pH en fonction du volume de NaOH. On obtient une *courbe de titrage*. Dans un tel graphique, il apparaît que les concentrations de réactifs, mais pas des produits ou des ions spectateurs, passe par un grand changement, exactement au point d'équivalence. C'est ce changement qui permet de localiser le point d'équivalence. Le point d'équivalence peut donc être déterminé, par exemple dans le cas présent, en surveillant la concentration d'ion  $\text{OH}^-$  ou  $\text{H}^+$ .

Une courbe de titrage typique pour un titrage acide fort – base forte est présentée par la figure ci-dessous. (Nous prendrons l'acide chlorhydrique et l'hydroxyde de sodium comme acide fort et base forte typiques; c.-à-d.,





Il ressort clairement de cette figure que le pH s'élève très peu jusqu'à tout près du point d'équivalence. Ensuite, il y a une augmentation très rapide.

Afin de pouvoir apprécier la construction d'une courbe de titrage à partir de calculs comme ci-dessus, vous êtes encouragés à faire l'exercice suivant.

**Exercice :** En utilisant les calculs précédents, tracez la courbe correspondant au titrage de 100.00 mL d'une solution de HCL de  $0.10 \text{ mol.L}^{-1}$  avec une solution étalon de NaOH de  $0.10 \text{ mol.L}^{-1}$ .

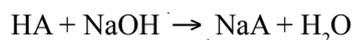
Prenons maintenant le cas d'un titrage d'un *acide faible par une base forte* et voyons comment il se compare à celui d'un *acide fort par une base forte* traité ci-dessus

### Titration d'un acide faible par une base forte

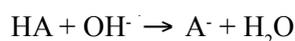
À première vue, il pourrait sembler que le titrage acide faible - base forte soit exactement comme le titrage acide fort - base forte rencontré dans la section précédente. Toutefois, il existe une différence significative qui rend le titrage acide faible - base forte plus compliqué. Considérant que les produits de la réaction de titrage et les ions spectateurs dans un titrage acide fort/base forte (comme  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$ ) n'affectent pas le pH de la solution dans le ballon de titrage et peuvent donc être négligés, on ne peut pas dire de même pour le titrage acide faible/base forte. En fait, quand un acide faible est titré par une base forte, l'un des produits est une base faible qui modifie le pH dans toutes les régions examinées plus haut, sauf la région 1, et ceci doit être pris en considération



La réaction de titrage d'un acide faible (HA) avec une base forte telle que le NaOH est souvent exprimé comme :



Qui peut être représenté de manière plus précise par :



Avec une constante d'équilibre correspondante exprimée par :

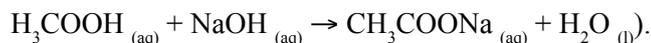
$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}][\text{OH}^-]} = \frac{1}{K_{\text{b}}} = \frac{K_{\text{a}}}{K_{\text{w}}}$$

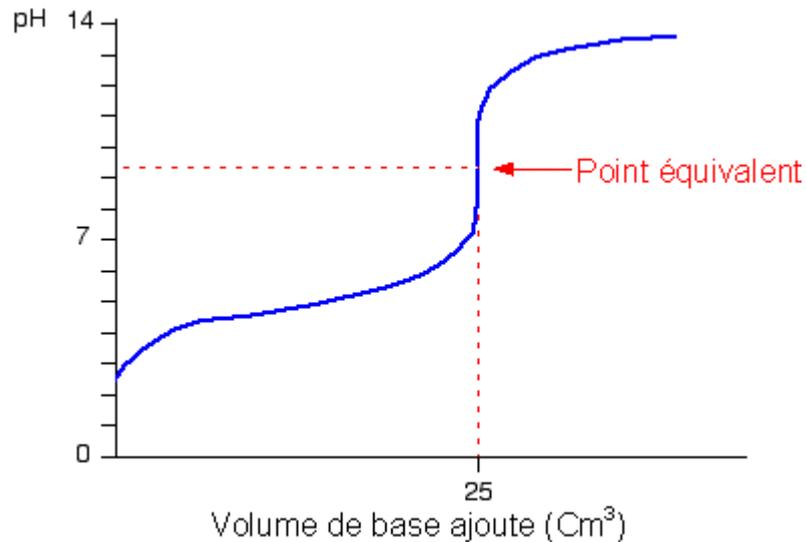
Noter que le  $K_{\text{eq}}$  pour le titrage d'un acide faible avec un  $K_{\text{a}}$  d'environ  $1.0 \times 10^{-5}$

sera seulement  $1.0 \times 10^9$  (c.-à-d.,  $K_{\text{eq}} = \frac{1}{K_{\text{b}}} = \frac{K_{\text{a}}}{K_{\text{e}}} = \frac{K_{\text{a}}}{10^{-14}}$ ), une valeur qui

n'est pas aussi forte que pour un acide fort. Toutefois, il est considéré comme suffisamment élevé pour que la réaction soit totale. En fait, à mesure que la valeur du  $K_{\text{a}}$  de l'acide faible diminue, celle du  $K_{\text{eq}}$  pour le titrage. Ainsi, si l'acide est trop faible, il ne peut être facilement titré.

Une courbe de titrage typique d'un acide faible par une base forte est représentée par la figure ci-dessous. (Nous prendrons l'acide acétique et l'hydroxyde de sodium comme acide faible et base forte typiques; c.-à-d.,





Le début du graphique montre une augmentation relativement rapide du pH, mais qui ralentit lorsqu'une solution tampon d'acide acétique et d'éthanoate de sodium est produite. Au-delà du point d'équivalence (quand l'hydroxyde de sodium est en excès) la courbe est exactement la même que celle du graphique HCl-NaOH présenté précédemment.

Examinons maintenant les quatre régions du titrage de la même manière que pour le titrage acide fort/base forte. Ici encore, nous allons supposer que l'acide faible de concentration  $C_A$  est l'inconnu et que le titrant de concentration  $C_p$  est une base forte.

**Région 1 :** Avant l'addition de toute base, la solution dans le ballon de titrage contient seulement l'acide faible HA et  $C_a = C_A$ . Afin de calculer  $[H^+]$ , une équation pour acide faible doit être utilisée. Donc

$$[H^+] = (K_a C_A)^{\frac{1}{2}}, \text{ c.-à-d., } pH = -\log \sqrt{K_a C_A}$$

**Région 2 :** Après l'ajout d'un peu de titrant, la solution contient un peu d'acide n'ayant pas réagi HA (puisque l'acide n'est pas dissocié à 100 %) et un peu de la base conjuguée  $A^-$  en raison de la réaction de titrage.

Par conséquent, le nombre de moles d'acide restantes = nombre de moles initial d'acide - nombre de moles de base forte ajoutées.



$$C_a = \frac{\text{nombre de moles d'acide restant}}{\text{volume total}} = \frac{(C_A V_A - C_t V_t)}{(V_A + V_t)}$$

nombre de moles de base faible formées = nombre de moles de base forte ajoutées.

$$\text{Ainsi, } C_B = \frac{V_t C_t}{(V_A + V_t)}, \text{ où } C_B \text{ est la concentration de la base faible formée.}$$

Pour calculer  $[H^+]$ , nous devons utiliser l'équation simplifiée pour un mélange d'acide faible et sa base conjuguée, c.-à-d.,

$$[H^+] = \frac{K_a C_a}{C_B}, \text{ c.-à-d., } pH = pK_a + \log \frac{C_B}{C_a}$$

**Région 3 :** Au point d'équivalence, tout l'acide faible a été complètement neutralisé par la base forte et il ne reste que la base faible. Il n'y a pas d'excès de base forte présent. Puisque la solution contient une base faible, le pH de la solution dans le ballon ne peut être égal à 7.00 et doit être plus grand que 7.00.

nombre de moles de base faible présentes = nombre de moles de base forte ajoutées.

$$C_B = \frac{V_t C_t}{(V_A + V_t)}$$

$[OH^-]$  peut être calculer en utilisant l'équation simplifiée pour base faible, c.-à-d.,

$$[OH^-] = (K_b C_B)^{\frac{1}{2}}$$

**Région 4 :** Après le point d'équivalence, tant la base faible qu'un excès de base forte  $OH^-$  seront présents.

nombre de moles de base faible = nombre de moles initiales de l'acide faible

$$\text{Concentration de base faible, } C_e = \frac{V_A C_A}{(V_A + V_t)}$$



nombre de moles de base forte présentes = nombre de moles de titrant ajoutées  
 – nombre de moles initiales de l'acide faible

$$\text{Ainsi, la concentration de base forte } C_s = \frac{(V_t C_t - V_A C_A)}{(V_A + V_t)}$$

La  $[\text{OH}^-]$  peut être calculer en utilisant une équation pour un mélange de base faible et de base forte, c.-à-d.,

$$[\text{OH}^-] = C_s$$

**Exemple:** Considérons le titrage de 50.0 mL d'une solution d'acide butanoïque faible ( $\text{p}K_a = 4.98$ , c.-à-d.,  $K_a = 1.05 \times 10^{-5}$ ) de concentration  $0.10 \text{ mol.L}^{-1}$  avec une solution étalon de NaOH de  $0.10 \text{ mol.L}^{-1}$ . Pour simplifier, nous allons calculer seulement le pH du mélange dans le ballon de titrage.

**Région 1 :** Avant l'ajout de NaOH,  $C_A = 0.10 \text{ mol.L}^{-1}$ .

$$[\text{H}^+] = (K_a C_A)^{\frac{1}{2}} = \{(1.05 \times 10^{-5})(0.10)\}^{\frac{1}{2}} = 1.02 \times 10^{-3} \text{ mol / L}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{1.02 \times 10^{-3}} = 9.77 \times 10^{-12} \text{ mol / L}$$

**Région 2 :** Après l'addition de, disons 20.0 mL de NaOH. Le volume total dans le ballon de titrage devient 70.0 mL et la solution est un mélange d'acide faible et de sa base conjuguée.

$$C_a = \frac{(\text{nombre de moles d'acide restant})}{\text{volume total}} = \frac{(0.050\text{L})(0.10\text{mol.L}^{-1}) - (0.020\text{L})(0.10\text{mol.L}^{-1})}{(0.050\text{L} + 0.020\text{L})}$$

$$C_a = 0.0429\text{mol.L}^{-1}$$

$$C_b = \frac{(0.10\text{mol / L})(0.020\text{L})}{0.070\text{L}} = 0.0286\text{mol / L}$$

On utilise l'équation simplifiée pour un mélange d'acide faible et de sa base conjuguée pour déterminer  $[\text{H}^+]$  et le pH,

$$[\text{H}^+] = \frac{K_a C_a}{C_b} = \frac{(1.05 \times 10^{-5})(0.0429)}{0.0286} = 1.57 \times 10^{-5} \text{ mol / L}$$

$$\text{pH} = -\log(1.57 \times 10^{-5}) = 4.80$$



$$[\text{OH}^-] = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{1.57 \times 10^{-5}} = 6.37 \times 10^{-10} \text{ mol / L}$$

**Région 3 :** Après l'addition de, disons 50.0 mL de NaOH. Le volume total dans le ballon de titrage devient 100.0 mL et la solution contient seulement une base faible.

$$C_B = \frac{V_t C_t}{(V_A + V_t)} = \frac{(0.050\text{L})(0.10\text{mol / L})}{0.10\text{L}} = 0.050\text{mol / L}$$

$$K_b = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{K_a} = 9.55 \times 10^{-10}$$

À l'aide de l'équation simplifiée pour une base faible

$$[\text{OH}^-] = (K_b C_B)^{\frac{1}{2}} = \{(9.55 \times 10^{-10})(0.050)\}^{\frac{1}{2}} = 6.91 \times 10^{-6} \text{ mol / L}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{6.91 \times 10^{-6}} = 1.45 \times 10^{-9} \text{ mol / L}, \text{ and } \text{pH} = -\log(1.45 \times 10^{-9}) = 8.84$$

**Région 4 :** Après l'addition de, disons 60.0 mL de NaOH. Le volume total dans le ballon de titrage devient 110.0 mL et la solution contient une base faible et une base forte.

Concentration de la base faible,  $C_e =$

$$\frac{V_A C_A}{(V_A + V_t)} = \frac{(0.050\text{L})(0.10\text{mol / L})}{0.110\text{L}} = 0.0455\text{mol / L}$$

$$\text{Concentration de la base forte, } C_s = \frac{(V_t C_t - V_A C_A)}{V_A + V_t}$$

$$C_s = \frac{\{(0.060\text{L})(0.10\text{mol.L}^{-1}) - (0.050\text{L})(0.10\text{mol.L}^{-1})\}}{0.110\text{L}} = 0.00909\text{mol.L}^{-1}$$



En utilisant l'équation simplifiée pour un mélange de bases forte et faible,

$$[\text{OH}^-] = C_s = 0.00909 \text{ mol/L}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{0.00909} = 1.10 \times 10^{-12} \text{ mol / L}, \text{ and } \text{pH} = -\log(1.10 \times 10^{-12}) = 11.96$$

Notez que la courbe de titrage complète peut être tracée après une série de calculs supplémentaires similaires à ceux effectués ci-dessus.

**Exercice : Titrage d'un acide faible par une base forte.** Selon l'information fournie ci-dessous, tracez la courbe du titrage de 100.00 mL de solution de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  de  $0.10 \text{ mol.L}^{-1}$  avec une solution étalon de  $\text{NaOH}$  de  $0.10 \text{ mol.L}^{-1}$ . Indice : Pensez aux quatre étapes de titrage données ci-dessus.

### Illustration

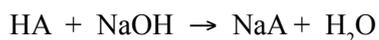
#### Calcul du pH au stade initial :

Soient  $n$  moles de **HA** (c.-à-d., un acide monoprotique faible comme le  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) disponibles dans un ballon de titrage. Le pH est dépendant du degré de dissociation de l'acide faible. Si la  $K_a$  de l'acide faible est très petit (c.-à-d.,  $K_a < 1.0 \times 10^{-4}$ ), alors il est possible de calculer le pH de la dissociation de l'acide faible en utilisant la relation :

$$\text{pH} = -\log[\sqrt{K_a [\text{Acid}]}$$

#### Avant le point d'équivalence :

Encore une fois,  $n$  moles de **HA** sont disponibles dans un ballon de titrage. À cette solution, ajoutons  $m$  moles de  $\text{NaOH}$ . Dans ce titrage, « *avant le point d'équivalence* » signifie  $n > m$ .



**Début**       $n$              $m$              $0$              $0$

$n > m$

**Final**         $n-m$          $0$              $m$              $m$

**Question** Que reste-t-il dans la solution qui se trouve dans le ballon de titrage?

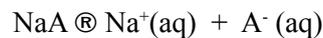


La solution restante dans le ballon contient un excès d'acide faible dans une quantité de  $(n-m)$  moles et le sel de l'acide faible dans une quantité équivalente  $m$  moles. La solution est une solution tampon. Ainsi, le pH de la solution peut être calculé en utilisant l'équation d'Henderson-Hasselbalch :

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{[\text{sel}]}{[\text{Acide}]} = \text{pKa} + \log \frac{\frac{m}{V_{\text{acide}} + V_{\text{base ajoutée}}}}{\frac{(n-m)}{V_{\text{acide}} + V_{\text{base ajoutée}}}} = \text{pKa} + \log \frac{m}{(n-m)}$$

**Au point d'équivalence :**

L'acide est complètement neutralisé par la base ajoutée. Ainsi, le pH est dépendant de la solution saline. Le sel obtenu est un sel d'acide faible et de base forte. Donc, la partie anionique du sel sera hydrolysée comme suit.



$$\text{pH} = \frac{1}{2} \left\{ (\text{pKe} + \text{pKa} - \text{pC}_{\text{sel formé}}) \right\} - \left\{ \text{pKe} + \text{pKa} + \log \left( \frac{m}{V_{\text{acide}} + V_{\text{base}}} \right) \right\}$$

**Après le point d'équivalence :**

La quantité de base forte ajoutée est supérieure à la quantité requise pour neutraliser l'acide. Ainsi, un excès de base forte restera en solution. Le pH peut être calculé à partir de l'excès de base forte dans la solution en utilisant l'équation suivante.

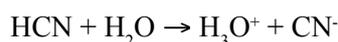
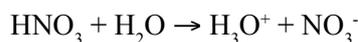
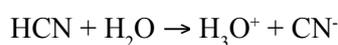
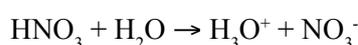
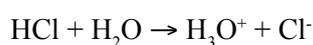
$$\text{pH} = \text{pKe} + \log \left[ \frac{(C_{\text{base}} V_{\text{base ajoutée}}) - (C_{\text{acide}} V_{\text{acide}})}{V_{\text{acide}} + V_{\text{base ajoutée}}} \right]$$

**Exercice : Titrage d'un acide faible par une base forte.** Tracé une courbe de titrage pour le titrage de 75 mL de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  de  $0.12 \text{ mol.L}^{-1}$  avec du  $\text{NH}_3$  de  $0.09 \text{ mol.L}^{-1}$ . Le  $K_a$  pour le  $\text{CH}_3\text{COOH} = 1.8 \times 10^{-5}$  et le  $K_b$  pour le  $\text{NH}_3 = 1.8 \times 10^{-5}$ . Indice : Pensez aux quatre étapes du titrage indiquées plus tôt.



## Acides polyprotiques

Dans notre précédente étude des réactions acido-basiques, nous avons traité des acides (e.g., HCl, HNO<sub>3</sub>, and HCN) qui contiennent, par molécule un seul atome d'hydrogène labile. Ce groupe de composés acides sous le nom d'*acide mono-protique*. Les réactions entre les acides monoprotiques cités ci-dessus avec une base comme l'eau sont représentées par les équations suivantes :



En général toutefois, les acides peuvent être classés par le en fonction du nombre de protons présents par molécule et qui peuvent être donnés lors d'une réaction. Pour les acides qui peuvent transférer plus d'un proton à une base, le terme *acide polyprotique* est utilisé. Les *acides diprotiques* contiennent deux atomes d'hydrogène labiles par molécule et leur ionisation se produit en deux étapes. Des exemples d'acides diprotiques comprennent H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, etc. Une illustration des deux étapes d'ionisation du H<sub>2</sub>S se présente comme suit :



Chacune des étapes ci-dessus est caractérisée par une constante d'ionisation d'acide différente. L'étape d'ionisation primaire a une constante d'ionisation

$$\text{acide } K_1 = \frac{[\text{HS}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{S}]} \quad \text{tandis que la seconde a une constante d'ionisation}$$

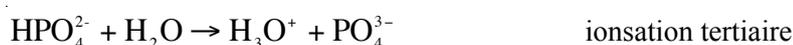
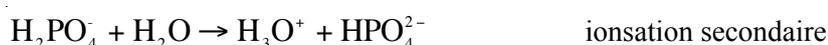
$$\text{acide } K_2 = \frac{[\text{S}^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HS}^-]}. \quad \text{Si } K_1 \approx K_2, \text{ les deux étapes se déroulent}$$

simultanément et les deux doivent être considérées pour résoudre tous les problèmes concernant le pH des solutions de l'acide. Si toutefois  $K_1 > K_2$  (par au moins un facteur de 10<sup>4</sup>), alors seulement la réaction concernant les espèces présentes doit être considérée. On applique alors les simples équations monobasiques qui ont été étudiées précédemment dans l'unité 2.



Des les deux étapes ci-dessus, l'ionisation primaire a toujours lieu dans une plus grande mesure que l'ionisation secondaire.

Le plus connu des *acides triprotiques* est l'acide phosphorique ou parfois appelé acide orthophosphorique ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), qui peut s'ioniser en solution en trois étapes comme suit :

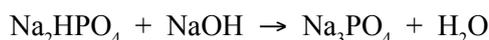
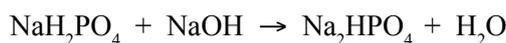


Les constantes d'ionisation déterminées expérimentalement pour l'acide phosphorique ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) sont :  $K_1 = 7.5 \times 10^{-3}$ ,  $K_2 = 6.6 \times 10^{-8}$ , et  $K_3 = 1.0 \times 10^{-12}$ . Ainsi, une solution d'acide phosphorique comprendra un mélange de trois acides différents;  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , et  $\text{HPO}_4^{2-}$  et leurs bases conjuguée correspondantes.

Il est important de noter que les constantes d'ionisation successives d'un acide donné ont généralement des valeurs très différentes comme on peut le constater dans le cas de l'acide phosphorique (c.-à-d.,  $K_1 \gg K_2 \gg K_3$ ). Ainsi, comme mentionné dans le cas de l'acide diprotique ci-dessus, pas plus de deux des espèces successives associées à l'ionisation d'un acide polyprotique ne sont présentes en concentration significative, à un pH donné. Par conséquent, l'étude des équilibres les calculs peuvent être à l'aide seulement d'un, ou au plus deux des constantes d'ionisation de l'acide.

### Titration d'un acide polyprotique faible par une base forte

Conformément à la dissociation progressive des acides di- et polyprotiques, leurs réactions de neutralisation se font également pas-à-pas. Par exemple, dans le titrage de l'acide orthophosphorique ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) par une base forte comme NaOH, les réactions suivantes se produisent successivement :



En conséquence, la courbe de titrage  $\text{H}_3\text{PO}_4$ -NaOH n'a pas un, mais trois points d'équivalence. Le premier point d'équivalence est atteint après qu'une mole de NaOH ait été ajoutée par mole de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ; le second après deux moles de NaOH; et le troisième après l'addition de trois moles de NaOH.



**Exemple :** Si 10.00 mL de solution de  $H_3PO_4$  de  $0.10 \text{ mol L}^{-1}$  est titré, le premier point d'équivalence est atteint après l'addition 10.00 mL, le second après l'addition 20.00 mL, et le troisième après l'addition de 30.00 mL de solution de NaOH de  $0.10 \text{ mol L}^{-1}$ .

### Titrage d'un acide faible diprotique ( $H_2A$ ) par NaOH

Pour un acide diprotique représenté par  $H_2A$ ,

**1. Le pH au début du titrage** est calculé à partir de l'ionisation (dissociation) du premier proton, c.-à-d.,



Si  $K_{a1}$ , la constante de dissociation de l'acide ( $= \frac{[H^+][HA^-]}{[H_2A]}$ ) n'est pas trop

grande et que la quantité de  $H_2A$  dissocié est négligeable par rapport à la concentration analytique de l'acide, alors

$$[H^+] = \sqrt{K_{a1}[H_2A]}$$

Sinon, l'équation quadratique doit être utilisée pour calculer le pH (voir section de l'unité 2).

### 2. Le pH durant le titrage jusqu'au premier point d'équivalence

Une région tampon  $HA^-/H_2A$  (une région où la solution tente de résister à tout changement de pH par addition de base durant le titrage) est établie de telle sorte

que 
$$pH = pK_{a1} + \log\left(\frac{[HA^-]}{[H_2A]}\right)$$

### 3. Au premier point d'équivalence

$$pH = \frac{pK_{a1} + pK_{a2}}{2}$$



#### 4. Après le premier point d'équivalence, un tampon $A^{2-}/HA^-$ existe

$$pH = pK_{a2} + \log\left(\frac{[A^{2-}]}{[HA^-]}\right)$$

#### 5. Au second point d'équivalence, le pH est déterminé par l'hydrolyse du sel $A^{2-}$ (c.-à-d., $A^{2-} + H_2O \rightarrow HA^- + OH^-$ ), tel que

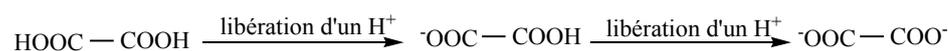
$$[OH^-] = \sqrt{\frac{K_w}{K_{a2}} [A^{2-}]}$$

#### 6. Après le second point d'équivalence

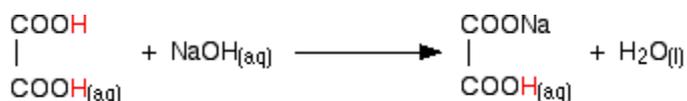
Le pH sera en fonction de la concentration de l'excès de base forte ajouté (c.-à-d., concentration du titrant).

#### Illustration

Considérez l'addition d'hydroxyde de sodium pour diluer l'acide oxalique. L'acide oxalique est un acide diprotique, ce qui signifie qu'il peut donner 2 protons (ions d'hydrogène) à une base. (Notez qu'une substance qui peut donner un seul proton (comme le HCl) est appelée acide monoprotique.)



La réaction avec NaOH se déroule en deux étapes parcequ'un des atomes d'hydrogènes est plus facile à enlever que l'autre. Les deux réactions successives peuvent être représentées par les équations suivantes :

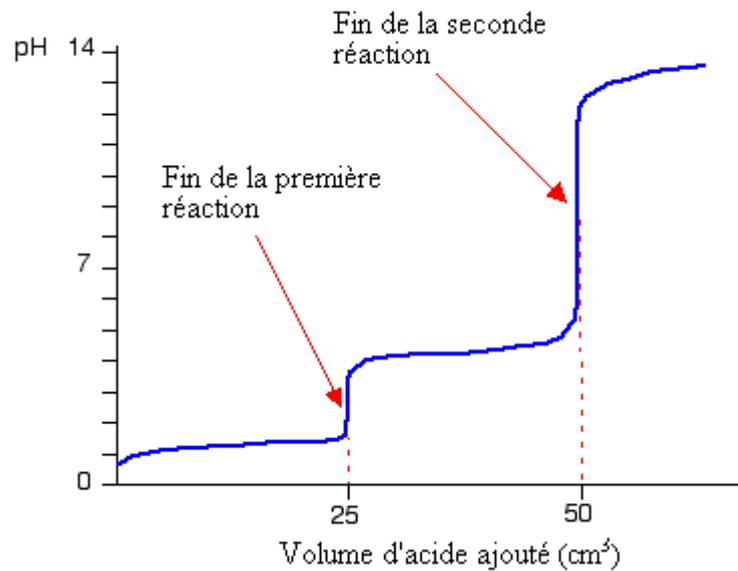


et





En ajoutant une solution de NaOH dans une solution d'acide oxalique, la courbe de pH montre les points d'équivalence de ces réactions comme le démontre la figure ci-dessous.



La courbe représente les variations du pH au cours d'une réaction entre les solutions de NaOH et d'acide oxalique de concentrations égales.

**Exercice 1.** Tracez la courbe de titrage d'un titrage de 75 mL de  $\text{H}_2\text{CO}_3$  de  $0.12 \text{ mol L}^{-1}$  avec du NaOH de  $0.09 \text{ mol L}^{-1}$ , sachant que  $K_{a1} = 4.3 \times 10^{-7}$  et  $K_{a2} = 5.6 \times 10^{-11}$ . Indice : Pensez aux six étapes de titrage mises en évidence ci-dessus pour recueillir les données nécessaires pour tracer la courbe de titrage.

**Exercice 2.** Dans le titrage de l'acide triprotique  $\text{H}_3\text{A}$  avec du NaOH où  $K_{a1}/K_{a2} \geq 10^4$  and  $K_{a2}/K_{a3} \geq 10^4$ ,

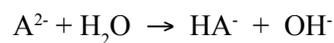
- Identifiez les huit étapes du titrage qui doivent être prises en considération afin de tracer la courbe de titrage correspondante.
- Déduire les expressions de pH pour chacune des huit étapes.



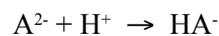
### Titrage de l'anion d'un acide faible par un acide fort HA

Pour le titrage du sel  $\text{Na}_2\text{A}$  :

1. Le pH au début du titrage est calculé à partir de l'hydrolyse du sel  $\text{A}^{2-}$  c.-à-d.,



2. Durant le titrage jusqu'au premier point d'équivalence



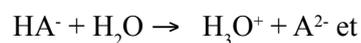
Le mélange de  $\text{HA}^-$  et  $\text{A}^{2-}$  est une solution tampon, alors

$$\text{pH} = \text{pK}_{a2} + \log \frac{[\text{A}^{2-}]}{[\text{HA}^-]}$$

3. Au premier point d'équivalence

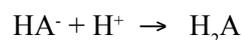


Nous avons  $\text{HA}^-$  en solution et le pH résulte de la dissociation de  $\text{HA}^-$ , c.-à-d.,



$$\text{pH} = \frac{\text{pK}_{a1} + \text{pK}_{a2}}{2}$$

4. Au-delà du premier point d'équivalence :



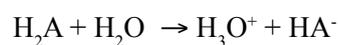
La solution résultante est un mélange de  $\text{H}_2\text{A}$  et  $\text{HA}^-$ , d'où une solution tampon

$$\text{et donc } \text{pH} = \text{pK}_{a1} + \log \frac{[\text{HA}^-]}{[\text{H}_2\text{A}]}$$

5. Au second point d'équivalence :



Ici, seul  $\text{H}_2\text{A}$  se retrouve dans la solution et donc le pH est dépendant de la dissociation  $\text{H}_2\text{A}$ , ainsi



$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{a1} [\text{H}_2\text{A}]}$$

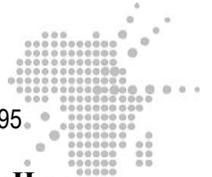


6. Au-delà du second point d'équivalence :

Un excès d'acide fort est ajouté et le pH est déterminé par la concentration de l'excès d'acide fort.

**Exercice :** Tracez la courbe de titrage de 75 mL de  $\text{CH}_3\text{COONa}$  de  $0.12 \text{ mol L}^{-1}$  par du  $\text{HCl}$  de  $0.09 \text{ mol L}^{-1}$ . Le  $K_a$  pour  $\text{CH}_3\text{COOH} = 1.80 \times 10^{-5}$ . Indice : Pensez aux quatre étapes de titrage possibles.

**Exercice :** Tracez la courbe de titrage de 75 mL de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  de  $0.12 \text{ mol L}^{-1}$  par du  $\text{HCl}$  de  $0.09 \text{ mol L}^{-1}$ . Le  $K_{a1} = 4.3 \times 10^{-7}$  et le  $K_{a2} = 5.6 \times 10^{-11}$ . Indice : Pensez aux six étapes possibles de titrage pour recueillir les données nécessaires pour tracer la courbe de titrage.


**Table. Résumé des équations pertinentes utilisées pour calculer le pH pour différents titrages acido-basiques.**

Type de titrage acido-basique	Stade initial	Avant le point d'équivalence	pH de la solution à différentes étapes du titrage calculé par :	Au-delà du point d'équivalence
Acide fort, HCl pas base forte, NaOH	$pH = -\log[HCl]$	$pH = -\log \left\{ \frac{([HCl]V_{HCl}) - ([B]V_B \text{ added})}{(V_{HCl} + V_B \text{ added})} \right\}$	$pH=7$ Aucun des ions du sel ne subit d'hydrolyse	$pH = -\log \left\{ \frac{([NaOH]V_{NaOH, added}) - ([HCl]V_{HCl})}{(V_{HCl} + V_{NaOH, added})} \right\}$ pH de la concentration de l'excès de base forte
Acide faible, HA par base forte, NaOH	$pH = -\log \left( \sqrt{K_a [HA]} \right)$ pH de la dissociation de l'acide faible	$pH = pK_a + \log \frac{[Salt]}{[HA]}$ La solution résultante est un tampon acide	$pH = \frac{1}{2} (pK_w + pK_a - p[salt_{produced}])$ pH de l'hydrolyse du sel de l'acide faible et de la base forte	$pH = pK_w + \log \left\{ \frac{([NaOH]V_{NaOH}) - ([HA]V_{HA})}{(V_{NaOH} + V_{HA})} \right\}$ pH de l'excès de base forte
Base faible, B par acide fort, HCl	$pH = pK_w + \log \sqrt{K_b [B]}$ pH de la dissociation de la base faible	$pH = pK_w - pK_b + \log \left\{ \frac{[B_{off}]}{[Salt_{produced}]} \right\}$ La solution résultante est un tampon basique	$pH = \frac{1}{2} (pK_w - pK_a + p[salt_{produced}])$ pH de l'hydrolyse du sel de la base faible et de l'acide fort	$pH = -\log \left\{ \frac{([HCl]V_{HCl}) - ([B]V_B)}{(V_{HCl} + V_B)} \right\}$ pH de l'excès de l'acide fort



## Indicateurs

Indicateurs	Couleur en milieu acide	Gamme	Couleur en milieu basique
Violet de méthyle	jaune	0.0 – 1.6	bleu
Vert de malachite	jaune	0.2 – 1.8	bleu-vert
Rouge de crésol	rouge	1.0 – 2.0	jaune
Bleu de thymol	rouge	1.2 – 2.8	jaune
Benzopurpurine 4B	violet	1.2 – 3.8	rouge
Orange IV	rouge	1.4 – 2.6	jaune
Phloxine B	incolore	2.1 – 4.1	rose
2,4-Dinitrophenol	incolore	2.8 – 4.0	jaune
Jaune de méthyle (dans l'éthanol)	rouge	2.9 – 4.0	jaune
Bleu de bromophénol	jaune	3.0 – 4.6	bleu-violet
Rouge Congo	bleu	3.1 – 4.9	rouge
Orange de méthyle	rouge	3.2 – 4.4	jaune
Vert bromocrésol	jaune	4.0 – 5.6	bleu
Rouge alpha-naphthyl	rouge	4.0 – 5.7	jaune
Rouge de méthyle	rouge	4.8 - 6.0	jaune
Litmus (azolitmin)	rouge	5.0 - 7.0	bleu
Pourpre de bromocrésol	jaune	5.2 - 6.8	violet
4-Nitrophénol	incolore	5.4 - 6.6	jaune
Bleu de bromothymol	jaune	6.0 - 7.6	bleu
Rouge de phénol	jaune	6.4 - 8.0	rouge
Jaune brillant	jaune	6.6 - 7.9	orange
Rouge crésol	jaune	7.0 - 8.0	rouge
Pourpre de métacrésol	jaune	7.4 - 9.0	violet
2,6-Divanillyldenecyclohexanone	jaune	7.8 - 9.4	rouge
Bleu de thymol	jaune	8.0 - 9.6	bleu
Phénolphtaléine	incolore	8.3 - 10.0	rose foncé
Thymolphthaléine	incolore	9.4 - 10.6	bleu
Jaune d'alizarine R	jaune	10.0 – 12.0	rouge
Hydrochlorure de vert de Malachite	vert-bleu	10.2 – 12.5	incolore
Bleu de méthyle	bleu	10.6 – 13.4	violet pâle
Indigo-sulfonate de sodium	bleu	11.4 – 13.0	jaune
Orange G	jaune	11.5 – 14.0	rose
2,4,6-Trinitrotoluène	incolore	11.7 – 12.8	orange
1,3,5-Trinitrobenzène	incolore	12.0 – 14.0	orange



**Exemple :** Dans le titrage de 30.0 mL d'HF de 0.10 M par du KOH 0.20 M, le pH du mélange à 10.0, 15.0, et 20.0 mL d'alcali fort ajouté est de 3.76, 8.14, et 12.30, respectivement. Si le phénol rouge (dont la valeur de  $pK$  est 7.5 et sa couleur en milieu acide est jaune et sa couleur en milieu basique est rouge) est utilisé comme indicateur pour la réaction de titrage, de quelle couleur serait l'indicateur après 10, 15, et 20 mL de KOH ajouté?

**Solution :**

À 10 mL, le pH est 3.76. Ce qui est très acide; la couleur serait jaune.

À 15 mL, le pH est 8.14. Cette valeur est située à l'intérieur des limites, alors la couleur serait orangée, probablement un orangé rougeâtre.

À 20 mL, le pH est 12.30. Ce qui est très basique; ainsi, la couleur serait rouge.

Comme il change de couleur au point d'équivalence (elle n'a pas besoin d'être exacte), cet indicateur serait un choix convenable.

**Exercice :** En référence à l'exemple ci-dessus. L'indicateur orange de méthyle a un  $pK$  d'environ 3.5. Il est rouge dans sa forme acide et jaune dans sa forme basique. De quelle couleur serait l'indicateur à 10, 15, and 20 mL de KOH ajoutés? Serait-ce un bon indicateur pour ce titrage?



## Activité d'Apprentissage # 3

### Titre : Réactions d'oxydoréduction et Titrations

#### Objectifs Spécifiques d'Apprentissage

- Définir l'oxydation, la réduction, les agents oxydant et réducteur.
- Définir l'état d'oxydation et le degré d'oxydation.
- Détenir les connaissances des règles d'attribution des états d'oxydation selon les degrés d'oxydation des atomes définissant les molécules et les ions.
- Identifier une réaction d'oxydoréduction par l'assignation des degrés d'oxydation de chaque élément chimique.
- Écrire les demi-équations d'oxydation et de réduction pour une réaction d'oxydoréduction.
- Distinguer une réaction d'oxydoréduction d'un autre type de réaction.
- Écrire les équations d'oxydation et de réduction équilibrées.
- Appliquer l'équation de Nernst dans chaque direction pour déterminer les quantités manquantes.
- Décrire et discuter des titrations d'oxydoréduction.
- Réaliser des titrages de type oxydoréduction et les calculs associés.

#### Sommaire de l'activité d'apprentissage # 3

Les réactions chimiques au cours desquelles il se produit un transfert d'électrons d'une substance à une autre sont appelées réactions d'oxydoréduction. Dans ce module, nous considérerons la classe de réactions appelée oxydation-réduction et nous examinerons les processus d'oxydoréduction ainsi que l'utilisation des concepts de l'état d'oxydation et du degré d'oxydation permettant d'identifier non seulement les réactions d'oxydoréduction, mais également les différents transferts d'électrons lors de ces réactions chimiques. Les sections d'introduction de ce module expliquent les principes fondamentaux des cellules galvaniques, la thermodynamique de la réaction électrochimique. Certaines notions d'équilibre d'oxydoréduction seront également étudiées à travers l'application de titrages d'oxydoréduction comme technique d'analyse chimique volumétrique.



## Concepts Clés

**Équation de Nernst** : relie le potentiel électrochimique à la concentration des réactifs et des produits participants à une réaction d'oxydoréduction.

**Oxydation** : processus par lequel un composé perd ou semble perdre des électrons. Correspond à l'augmentation du degré d'oxydation.

**Agent oxydant** : espèces causant l'oxydation. Un **agent oxydant** accepte des électrons des espèces qu'il oxyde, et par conséquent, un agent oxydant est toujours réduit.

**Degré d'oxydation** : est utilisé pour identifier les transferts d'électrons. Les degrés d'oxydation sont assignés autant aux composés ioniques que neutres. Chaque atome est caractérisé par un ou plusieurs degrés d'oxydation.

**Réaction d'oxydation** : fait allusion à la demi-réaction qui implique la perte d'électrons.

**Réaction d'oxydoréduction** : les réactions qui impliquent un transfert d'électrons. Lors de ce transfert, il y a changement des degrés d'oxydation des substances.

**Réduction** : processus par lequel un composé gagne ou semble gagner des électrons. Correspond à la diminution du degré d'oxydation.

**Agent réducteur** : espèces causant la réduction. Un **agent réducteur** donne des électrons à d'autres espèces ainsi réduites, et par conséquent, l'agent réducteur est toujours oxydé.

## Introduction de l'activité # 3

Les réactions ou procédés d'oxydation et de réduction se rencontrent fréquemment dans le monde où nous vivons. Ces types de réactions ou procédés sont aussi variés dans notre environnement que les utilisations des combustibles fossiles et le pouvoir oxydant de l'hypochlorite de sodium, l'agent actif dans l'eau de javel domestique. Nous avons tous, un jour ou l'autre, rencontré par hasard un procédé ou un événement résultant d'une réaction d'oxydoréduction. Il est très probable que nous ayons tous remarqué autour de nous plusieurs exemples de corrosion tels que la rouille sur le fer, la ternissure sur l'argenterie, et les surfaces cuivrées ou de laiton tournant au vert. Tous ces changements, que nous observons journallement sans penser à leur origine chimique, sont les résultats de réactions d'oxydoréduction. La plupart des éléments métalliques et non métalliques qui trouvent des utilisations importantes dans notre monde moderne sont extraits de leurs minerais par le processus de réactions de réduction ou d'oxydation. Tous sont des résultats de réactions d'oxydoréduction impliquant des transferts d'électrons. L'étude de l'oxydation et de la réduction a été utilisée au cours des ans comme méthode alternative pour analyser des composés ayant plusieurs états d'oxydation. Cette partie du module nous permettra de faire le lien entre ce qui se passe au niveau sous microscopique et les événements macroscopiques que nous voyons.



### Liste des autres lectures obligatoires

Un texte contenant des informations vitales sur l'équation de Nernst, la signification de l'équation et des applications analytiques dans l'analyse quantitative des ions métalliques en solution. (Lecture # 24)

Un texte sur « Équilibre d'oxydoréduction dans les eaux naturelles ». (Lecture # 25)

Un texte avec des sous-sections contenant des exemples de problèmes traitant de l'équilibre chimique, réactions d'oxydoréduction. (Lecture # 13)

Équilibrer les équations d'oxydoréduction à l'aide des demi-réactions équilibrées (Lecture # 26)

Les règles des degrés d'oxydation. (Lecture #27)

Réactions en solutions aqueuses. (Lecture #28)

Équilibre d'oxydoréduction (Lecture #29)

### Liste de liens utiles et pertinents

<http://www.chemguide.co.uk/inorganic/redoxmenu.html#top>

<http://www.chemguide.co.uk/physical/redoxeqia/combinations.html#top>

<http://www.voyager.dvc.edu/~Iborowski/chem120index/Redox/RedoxIndex.htm>



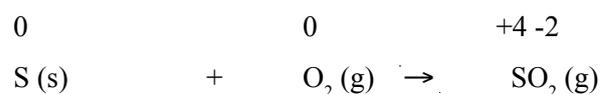
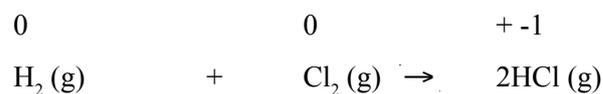
## Description détaillée de l'activité #3

### Réactions d'oxydoréduction (Redox)

**Introduction** : Réactions chimiques qui impliquent l'échange d'électrons entre deux ou plusieurs atomes ou molécules. Les espèces concernées échangent des électrons ce qui conduit à un changement simultané des charges des atomes de ces espèces. La modification des charges des atomes (variation du degré d'oxydation de l'atome), par un échange d'électrons est défini comme une **Réaction d'oxydo-réduction**. Les chimistes utilisent habituellement les termes d'agents oxydant et réducteur pour définir les réactifs dans une réaction d'oxydoréduction. Puisque l'oxydation est le processus de perte d'électrons, un **agent oxydant** est défini comme une substance pouvant provoquer une perte d'électrons par une autre substance au cours d'une réaction chimique. Ainsi, un agent oxydant perd un ou des électrons et conséquemment, son degré d'oxydation (un nombre positif ou négatif représentant l'état d'oxydation d'un atome tel que défini ci-après) diminuera. D'un autre côté, la **réduction** est le processus d'acquisition d'électrons, et donc, un **agent réducteur** est une substance qui peut amener une autre substance chimique à gagner un ou des électrons. L'agent réducteur perd donc un ou des électrons, et son degré d'oxydation augmente. Par conséquent, comme un agent réducteur réduit un autre réactif, il est lui-même oxydé. Inversement, comme un agent oxydant oxyde un autre réactif, il est lui-même réduit.

Pour garder une trace des électrons échangés dans les réactions d'oxydoréduction, il est utile d'assigner des degrés d'oxydation aux réactifs et aux produits. Les **degrés d'oxydation** d'un atome, également dénommé **état d'oxydation**, sont définis par le nombre de charges qu'aurait un atome dans une molécule (ou un composé ionique), si les électrons étaient transférés complètement à un autre réactif.

Par exemple, nous pouvons écrire les équations pour la formation du HCl et SO<sub>2</sub> comme suit :





Les chiffres représentés au-dessus des symboles des éléments sont les **degrés d'oxydation**. Dans les deux réactions citées ci-dessus, les molécules qui réagissent ne comportent aucune charge. Ainsi, leur degré d'oxydation est nul. Pour les produits, cependant, nous assumons que les transferts d'électrons se sont effectués et que les différents atomes ont perdu ou gagné des électrons. Les degrés d'oxydation reflètent le nombre d'électrons qui ont été « transférés ».

**Les degrés d'oxydation** nous permettent d'identifier les éléments oxydés et ceux réduits. Les éléments pour lesquels il y a une augmentation du degré d'oxydation - l'hydrogène et le soufre dans les exemples précédents - sont oxydés. Le chlore et l'oxygène sont réduits, de sorte que leurs degrés d'oxydation diminuent. Notez que la somme des degrés d'oxydation de H et de Cl dans HCl (+1 et -1) est nulle. De même, si l'on ajoute les charges sur S (+4) et de deux atomes d'O [2 x (-2)], le total est égal à zéro. La raison en est que les molécules de HCl et SO<sub>2</sub> sont électriquement neutres, alors les charges doivent s'annuler.

Les règles suivantes sont utilisées par les chimistes pour déterminer les degrés d'oxydation :

1. Dans les éléments libres (c.-à-d. dans l'état non combiné), chaque atome a un degré d'oxydation égal à zéro. Ainsi, chaque atome de H<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>, Na, K, O<sub>2</sub> et P<sub>4</sub> a le même degré d'oxydation: zéro.
2. Pour les ions composés d'un seul atome (à savoir, les ions monoatomiques) le degré d'oxydation est égal à la charge de l'ion. Ainsi, l'ion Li<sup>+</sup> possède un degré d'oxydation de +1, l'ion Ba<sup>2+</sup>, +2; Fe<sup>3+</sup>, +3; l'ion I<sup>-</sup>, -1; l'ion O<sup>2-</sup>, -2, etc.... Tous les métaux alcalins ont un degré d'oxydation de +1 et tous les métaux alcalino-terreux ont un degré d'oxydation de +2 dans leurs composés. L'aluminium a un degré d'oxydation de +3 dans tous ses composés.
3. Le degré d'oxydation de l'oxygène dans la plupart des composés (par exemple, MgO et H<sub>2</sub>O) est à -2, mais pour le peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) et l'ion peroxyde (O<sub>2</sub><sup>2-</sup>), il est égal à -1.
4. Le degré d'oxydation de l'hydrogène est +1, excepté lorsqu'il est lié aux métaux dans les composés binaires. Dans ce cas (par exemple, LiH, NaH, CaH<sub>2</sub>), son degré d'oxydation est -1.
5. Le fluor a un degré d'oxydation de -1 dans tous ses composés. Les autres halogènes (Cl, Br et I) ont des degrés d'oxydation négatifs s'ils apparaissent comme ions halogénés dans leurs composés. Quand ils sont combinés à l'oxygène – par exemple, dans le cas des oxoacides et des oxoanions - ils ont des degrés d'oxydation positifs.
6. Dans une molécule neutre, la somme des degrés d'oxydation de tous les atomes doit être égal à zéro. Dans un ion polyatomique, la somme des degrés d'oxydation de tous les éléments de l'ion doit être égal à la charge nette de l'ion. Par exemple, dans l'ion ammonium, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, le degré d'oxydation de N est -3 et celui de H est +1. La somme des degrés d'oxydation



est  $-3 + 4(+1) = +1$ , lequel est égal à la charge nette de l'ion.

7. Les degrés d'oxydation ne sont pas nécessairement entiers. Par exemple, le degré d'oxydation de O dans l'ion superoxyde  $O_2^-$ , est  $-1/2$ .

**Exemple :** En utilisant les règles ci-dessus, attribuez des degrés d'oxydation à l'ensemble des éléments dans les composés et ion suivant : (a)  $Li_2O$ , (b)  $HNO_3$ , (c)  $Cr_2O_7^{2-}$

**Solution :**

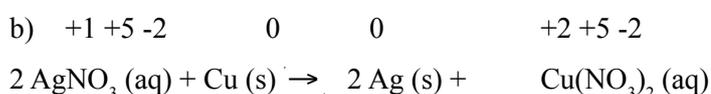
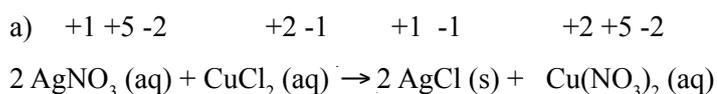
- (a) Selon la règle 2, nous voyons que le lithium a un degré d'oxydation de +1 ( $Li^+$ ) et le degré d'oxydation de l'oxygène est -2 ( $O^{2-}$ ).
- (b)  $HNO_3$  donne les ions  $H^+$  et  $NO_3^-$  en solution. D'après la règle 4, nous voyons que H a un degré d'oxydation de +1. Ainsi, l'autre groupe (l'ion nitrate) doit avoir un degré d'oxydation net de -1. L'oxygène a un degré d'oxydation de -2, et si on utilise x pour représenter le degré d'oxydation de l'azote, l'ion nitrate peut être écrit comme suit:  $[N^{(x)} O_3^{(2-)}]^-$  de sorte que  $x + 3(-2) = -1$  ou  $x = +5$ .
- (c) D'après la règle 6, nous voyons que la somme des degrés d'oxydation dans l'ion dichromate  $Cr_2O_7^{2-}$  doit être -2. Nous savons que le degré d'oxydation de O est -2, donc tout ce qui reste à déterminer est le degré d'oxydation du Cr, que nous pouvons appeler y. L'ion dichromate peut être écrit comme suit :  $[Cr_2^{(y)} O_7^{(2-)}]^{2-}$  de sorte que  $2(y) + 7(-2) = -2$  ou  $y = +6$ .

**Exercice 1.** Assignez les degrés d'oxydation de tous les éléments des anions suivant : (a)  $NO_3^-$ , (b)  $MnO_4^-$  (c)  $SbCl_5$

**Question :** Comment identifier une réaction d'oxydoréduction à partir d'une réaction d'échanges d'ions? Comment sait-on que le transfert d'électrons a eu lieu?

**Réponse :** *Le transfert d'électrons se manifeste par le changement du degré d'oxydation ou de l'état d'oxydation. Nous savons que le transfert d'électrons a eu lieu si le degré d'oxydation d'un élément a changé.*

**Exemple :** (les chiffres inscrits au-dessus des symboles sont leurs états d'oxydation correspondants)

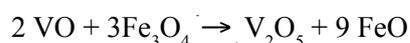




Laquelle des deux réactions est une réaction d'oxydoréduction? Expliquer!

**Solution :** (b) est une réaction d'oxydoréduction, car elle implique un transfert d'électron. Notez que l'état d'oxydation du Cu est passé de zéro à +2, tandis que celui de Ag est passé de +1 à zéro. Ag<sup>+</sup> est l'agent oxydant (il gagne un électron) pendant que le Cu est l'agent réducteur (il perd deux électrons).

**Exercice 1 :** Quel est l'agent réducteur dans les réactions suivantes?



### Équilibrage d'une réaction d'oxydoréduction.

Les règles pour l'équilibrage des demi-réactions sont les mêmes que celles des réactions ordinaires; ainsi, le nombre de chaque atome de chaque élément de même que la charge nette doivent être égaux de chaque côté de l'équation.

Voici les étapes d'équilibrage d'une réaction d'oxydoréduction :

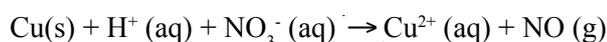
1. Identifier les espèces oxydées et celles réduites.
2. Écrire les équations des demi-réactions pour l'oxydation et la réduction.

Pour chaque demi-réaction :

- (a) Équilibrer les éléments autres que O et H.
- (b) Équilibrer le nombre d'électrons gagnés ou perdus.
- (c) Équilibrer les charges nettes en ajoutant des H<sup>+</sup> (acide) ou OH<sup>-</sup> (basique).
- (d) Équilibrer les O et H en ajoutant des H<sub>2</sub>O.

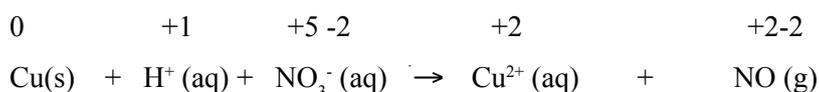
### Stratégie pour l'équilibrage des réactions d'oxydoréduction en solution acide

**Exemple 1:** Équilibrer l'équation pour la réaction entre l'acide nitrique dilué et le cuivre métallique conduisant à la production d'ions de cuivre et de l'oxyde nitrique gazeux, NO, donnée ci-dessous :

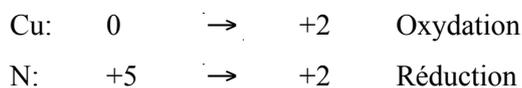



**Solution:**

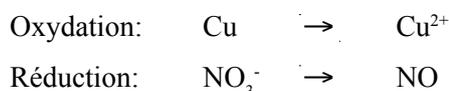
**Étape 1:** Déterminer l'état d'oxydation de chaque atome dans l'équation simplifiée suivante :



*Changement dans les états d'oxydation:*

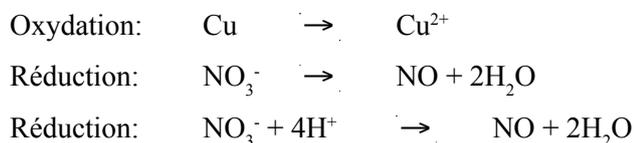


**Étape 2:** Écrire les demi-réactions simplifiées :

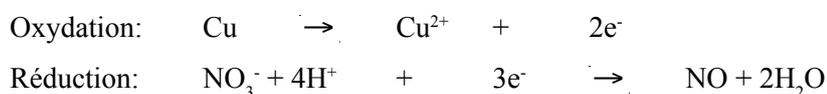


**Étape 3:** Équilibrer chaque demi-réaction.

- Considérer tous les atomes autres que H et O (utiliser n'importe quelle espèce apparaissant dans l'équation simplifiée de l'équation de l'étape 1 ci-dessus)
- Équilibrer les atomes d'O en ajoutant des H<sub>2</sub>O
- Équilibrer les atomes d'H en ajoutant des H<sup>+</sup>

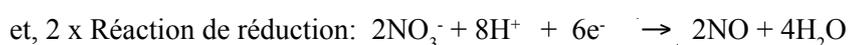
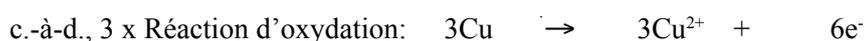


**Étape 4:** Équilibrer les charges électriques par l'ajout d'électrons (les électrons doivent s'ajouter du côté droit de la demi-réaction d'oxydation et du côté gauche pour ce qui est de la demi-réaction de réduction).

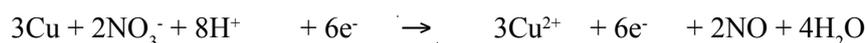




**Étape 5:** Le nombre d'électrons échangés doit être le même dans chaque demi-réaction en trouvant un multiple commun et ainsi préparant la somme des deux demi-équations.



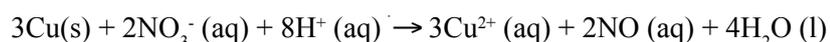
**Étape 6:** Maintenant, combiner les deux demi-réactions.



**Étape 7:** Simplifier la somme.



**Étape 8:** Indiquer l'état de chaque espèce, obtenant ainsi l'équation ionique nette totalement équilibrée.



**Stratégie pour les réactions d'oxydoréduction en solution basique: (Équilibrer premièrement comme si elles étaient des réactions acides (utiliser H<sup>+</sup> pour équilibrer les atomes H.)**

**Exemple 2:** Équilibrer l'équation:  $\text{NO}_3^- + \text{Al} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{Al}(\text{OH})_4^-$  en solution basique.

**Solution:**

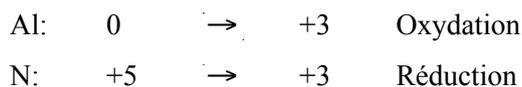
**Étape 1:** Écrire l'équation simplifiée et déterminer l'état d'oxydation de chaque atome.



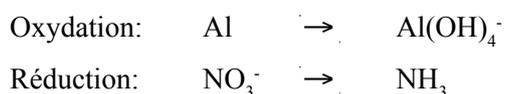


Al est oxydé. Son degré d'oxydation change de 0 à +3. N dans  $\text{NO}_3^-$  est réduit. Son degré d'oxydation passe de +5 à +3.

*Changements dans les états d'oxydation:*



**Étape 2:** Écrire les demi-réactions simplifiées.

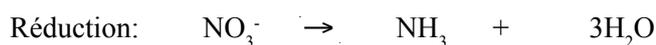


**Étape 3:** Équilibrer chaque demi-réaction.

**NOTE:** Dans les solutions basiques, aucun  $\text{H}^+$  n'est disponible pour équilibrer les H. Par conséquent, nous faisons comme si l'on avait une solution acide et nous procédons à une réaction de neutralisation à la fin.

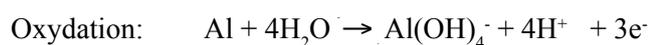
Comme c'était le cas ci-dessus avec les solutions acides,

- Considérer tous les atomes autres que H et O (utiliser n'importe quelle espèce apparaissant dans l'équation simplifiée de l'équation de l'étape 1 ci-haut)
- Équilibrer les atomes d'O en ajoutant des  $\text{H}_2\text{O}$
- Équilibrer les atomes d'H en ajoutant des  $\text{H}^+$

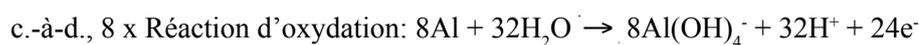




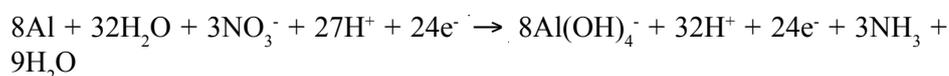
**Étape 4:** Équilibrer les charges électriques par l'ajout d'électrons (les électrons doivent s'ajouter du côté droit de la demi-réaction d'oxydation et du côté gauche pour ce qui est de la demi-réaction de réduction).



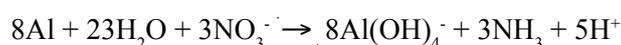
**Étape 5:** Le nombre d'électrons échangés doit être le même dans chaque demi-réaction en trouvant un multiple commun et ainsi préparant la somme des deux demi-équations.



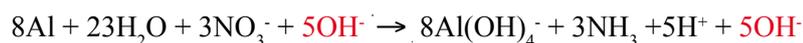
**Étape 6:** Maintenant combiner les deux demi-réactions.



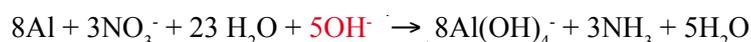
**Étape 7:** Simplifier la somme.



**Étape 7b:** Changer en solution basique en ajoutant autant de  $\text{OH}^-$  qu'il y a de  $\text{H}^+$  de chaque côté de l'équation.



*Procédure de neutralisation: Combiner les  $\text{H}^+$  et les  $\text{OH}^-$  pour former  $\text{H}_2\text{O}$ .*



*Maintenant simplifier: (en éliminant les molécules de  $\text{H}_2\text{O}$  en trop de chaque côté)*

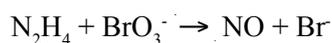


**Étape 8:** Indiquer les états de chaque espèce



Nous avons donc l'équation ionique nette totalement équilibrée.

**Exemple 2:** Équilibrer l'équation suivante se produisant en solution basique. Écrire les demi-équations d'oxydation et de réduction équilibrées, ainsi que l'équation ionique nette résultante.



**Solution:**

**Étape 1:** Vérifier les degrés d'oxydation pour déterminer qui est oxydé et qui est réduit.

Brome passe de +5 dans  $\text{BrO}_3^-$  à -1 dans  $\text{Br}^-$ . Donc  $\text{BrO}_3^-$  est réduit.

Azote passe de -2 dans  $\text{N}_2\text{H}_4$  à +2 dans  $\text{NO}$ . Donc  $\text{N}_2\text{H}_4$  est oxydé.

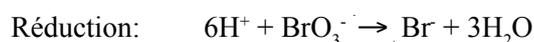
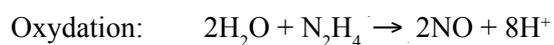
Les demi-réactions simplifiées non équilibrées sont :



**Étape 2:** Équilibrer les atomes autres que H et O:



**Étape 3:** Équilibrer O avec  $\text{H}_2\text{O}$  et ensuite H avec des  $\text{H}^+$ .



(Maintenant les atomes sont équilibrés, mais non les charges)



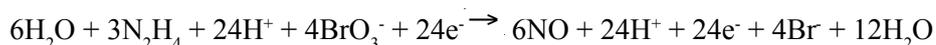
**Étape 4:** Équilibrer les charges avec des électrons.



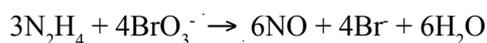
**Étape 5:** Le nombre d'électrons échangés doit être le même dans chaque demi-réaction en trouvant un multiple commun, et ainsi, préparant la somme des deux demi-équations.



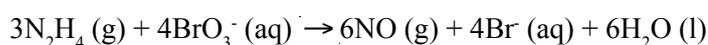
**Étape 6:** Maintenant combiner les deux demi-réactions.



**Étape 7:** Simplifier la somme.

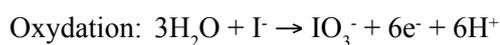


**Étape 8:** Indiquer les états de chaque espèce.



Voilà l'équation ionique nette équilibrée.

**Exercice 1:** Équilibrer l'équation:  $\text{I}^- + \text{Br}_2 \rightarrow \text{IO}_3^- + \text{Br}^-$  en solution acide.





## Titration d'oxydoréduction

La **Titration** d'oxydoréduction est un titrage dans lequel la réaction entre l'analyte et le titrant est une réaction d'oxydoréduction. Comme dans les titrations acido-basiques, les titrations d'oxydoréduction exigent normalement un indicateur qui change clairement de couleur. En présence de grandes quantités d'agents réducteurs, la couleur de l'indicateur est caractéristique de sa forme réduite. L'indicateur présente normalement la couleur de sa forme oxydée quand il est présent dans un milieu oxydant. Au point d'équivalence ou à sa proximité, un brusque changement de couleur de l'indicateur se produit quand il passe d'une forme à l'autre, et ainsi le point d'équivalence peut être clairement identifié.

Puisque tous les titrages d'oxydoréduction impliquent un échange d'électrons, tous les titrages d'oxydoréduction peuvent être effectués en analysant le potentiel électrique de la solution. Tout ce dont nous avons besoin pour suivre le potentiel d'une solution est une électrode de référence et une électrode inerte. Les détails du fonctionnement d'une telle application, est toutefois, en dehors du champ d'application de ce module, et ne seront pas couverts. Néanmoins, le concept qui utilise le potentiel électrochimique expérimental,  $E$  en fonction du volume de titrant sera étudié plus tard.

Les méthodes titrimétriques, qui sont fondées sur l'utilisation des principes de réactions d'oxydoréduction, ont été largement utilisées dans la détermination des métaux qui ont deux états d'oxydation bien définis. Le processus d'analyse comporte souvent soit:

- (i) La conversion de tous les ions métalliques à analyser (analyte) à un état d'oxydation supérieur par l'utilisation d'un agent oxydant par exemple le peroxyde de sodium ou le bismuth de sodium, ou
- (ii) la conversion de tous les ions métalliques à un état inférieur d'oxydation en utilisant un agent réducteur tel que le dioxyde de soufre ou de bisulfite de sodium.

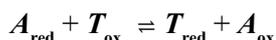
Dans les deux situations, un excès de réactif est nécessaire, qui est ensuite détruit ou enlevé avant que l'échantillon soit titré.

Il existe d'autres façons de réaliser des expériences de réduction quantitative, mais ces mesures sortent du champ d'application de ce module et ne seront pas tenues en compte ici.



## Courbes de titrations d'oxydoréduction

Pour évaluer un titrage d'oxydoréduction, nous devons connaître la forme de sa courbe de titrage. Dans un titrage acido-basique (voir section précédente) ou d'un titrage par complexation (voir module 4), une courbe de titrage montre la variation de la concentration des ions oxonium,  $H_3O^+$  (comme pH) or  $M^{n+}$  (comme pM) en fonction du volume de titrant. Pour un titrage d'oxydoréduction, il est commode de mesurer les variations du potentiel électrochimique. *L'Équation de Nernst*, qui relie le potentiel électrochimique à la concentration des réactifs et des produits participants à une réaction d'oxydoréduction, est souvent utilisée pour déterminer la concentration d'un analyte. Considérons, par exemple, un titrage dans lequel un analyte étant dans un état réduit,  $A_{red}$  est titré par une solution de titrage à l'état oxydé,  $T_{ox}$ . La réaction de dosage peut donc être exprimée en tant que:



Le potentiel électrochimique correspondant à la réaction,  $E_{rxn}$ , est la différence entre les potentiels des demi-réactions de réduction et d'oxydation, c.-à-d.,

$$E_{rxn} = E_{T_{ox}/T_{red}} - E_{A_{ox}/A_{red}}$$

Pendant le processus de titrage, à chaque ajout de titrant, la réaction entre l'analyte et le titrant atteint un état d'équilibre. Dans ces conditions d'équilibre, le potentiel électrochimique de la réaction,  $E_{rxn}$ , devient nul, donc

$$E_{T_{ox}/T_{red}} = E_{A_{ox}/A_{red}}$$

Cela est vrai si les deux systèmes d'oxydoréduction que nous titrons ensemble sont en équilibre et que le potentiel des deux paires est égal. Ainsi, le potentiel du mélange réactif peut être obtenu par le calcul du potentiel électrochimique, E pour l'une ou l'autre des paires d'oxydoréductions.

**Conséquemment, le potentiel électrochimique des deux demi-réactions peut être utilisé pour surveiller la progression du titrage.**

Il est significatif de noter que, avant que le point d'équivalence soit atteint durant la titration, le mélange obtenu est composé de quantités appréciables de l'analyte sous forme oxydée ( $A_{ox}$ ) ou réduite ( $A_{red}$ ), mais très peu de l'agent titrant non réagit. Par conséquent, le potentiel est donc plus facile à déterminer en utilisant



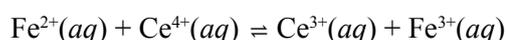
l'équation de Nernst pour la demi-réaction de l'analyte. Bien que  $E^\circ A_{\text{ox}} / A_{\text{red}}$  est la norme du potentiel standard pour la demi-réaction de l'analyte, une matrice dépendante du **potentiel formel**, le potentiel d'une réaction d'oxydoréduction pour un ensemble spécifique de conditions de solution, telle que le pH et la composition ionique, est utilisé à sa place.

Après le point d'équivalence, le potentiel électrochimique est également calculé en utilisant l'**équation de Nernst** pour la demi-réaction du titrant, étant donné que des quantités significatives de ses formes oxydées et réduites sont présentes dans la solution.

Il y a seulement trois équations nécessaires lorsque l'on travaille avec des courbes de titrage d'oxydoréduction. Une équation est appliquée pour obtenir la courbe de titrage jusqu'au point d'équivalence, une seconde pour obtenir le **E** au point d'équivalence, et la troisième (qui ressemble beaucoup à la première) est utilisée après le point d'équivalence.

***Illustration de la façon de calculer une courbe de titrage d'oxydoréduction.***

Calculons la courbe du titrage de 50.0 mL d'une solution 0.100 mol/L  $\text{Fe}^{2+}$  avec 0.100 mol/L  $\text{Ce}^{4+}$  dans une matrice de 1 mol/L  $\text{HClO}_4$ . La réaction en cause est :



La constante d'équilibre de cette réaction est très élevée (environ  $6 \times 10^{15}$ ), donc nous pouvons supposer que l'analyte et le titrant réagissent complètement. La première tâche dans le calcul de la courbe de titrage est de calculer le volume de  $\text{Ce}^{4+}$  nécessaire pour atteindre le point d'équivalence. De la stoechiométrie de la réaction, nous savons que

Nombre de moles de  $\text{Fe}^{2+}$  = nombre de moles de  $\text{Ce}^{4+}$  ou

$$M_{\text{Fe}} V_{\text{Fe}} = M_{\text{Ce}} V_{\text{Ce}}$$

Où  $M_{\text{Fe}}$  est la concentration de  $\text{Fe}^{2+}$ , et  $V_{\text{Fe}}$  est le volume de solution de  $\text{Fe}^{2+}$ ; et  $M_{\text{Ce}}$  est la concentration de  $\text{Ce}^{4+}$  et  $V_{\text{Ce}}$  est le volume de solution de  $\text{Ce}^{4+}$ . En déterminant le volume de  $\text{Ce}^{4+}$ , nous obtenons le volume au point d'équivalence comme étant 50,0 mL (c.-à-d.,  $V_{\text{Ce}} = M_{\text{Fe}} V_{\text{Fe}} / M_{\text{Ce}}$ ).

**Avant le point d'équivalence**, la concentration de  $\text{Fe}^{2+}$  qui n'a pas réagi et la concentration de  $\text{Fe}^{3+}$  produit par la réaction sont faciles à calculer. C'est pour cette raison que nous déterminons le potentiel électrochimique, **E** en utilisant l'**équation de Nernst** pour la demi-réaction de l'analyte :



$$E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 - 0.05916 \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

### Illustration:

Les concentrations de  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  en solution après l'addition de 5.0 mL de titrant (c.-à-d.,  $\text{Ce}^{4+}$  en solution) sont:

$$[\text{Fe}^{2+}] = \frac{\text{nombre de moles de } \text{Fe}^{2+} \text{ restant}}{\text{volume total}} = \frac{M_{\text{Fe}} V_{\text{Fe}} - M_{\text{Ce}} V_{\text{Ce}}}{V_{\text{Fe}} + V_{\text{Ce}}}$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = \frac{(0.100 \times 50) - (0.100 \times 5)}{50 + 5} = 8.18 \times 10^{-2} \text{ M}$$

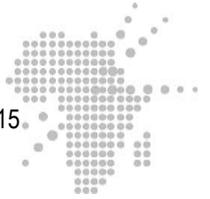
$$[\text{Ce}^{4+}] = \frac{\text{nombre de moles de } \text{Ce}^{4+} \text{ ajoutées}}{\text{volume total}} = \frac{M_{\text{Ce}} V_{\text{Ce}}}{V_{\text{Fe}} + V_{\text{Ce}}} = 9.09 \times 10^{-3} \text{ M}$$

Substituant les concentrations dans l'**équation de Nernst** pour le fer ainsi que les potentiels formels de la demi-réaction de  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  d'après la table des potentiels de réduction, nous trouvons le potentiel électrochimique en tant que:

$$E = +0.767 \text{ V} - 0.05916 \log \left( \frac{8.18 \times 10^{-2}}{9.09 \times 10^{-3}} \right) = +0.711 \text{ V}$$

De façon similaire, les calculs des potentiels électrochimiques peuvent être réalisés pour différents volumes de titrant ( $\text{Ce}^{4+}$ ) ajoutés.

**Au point d'équivalence**, le nombre de moles de  $\text{Fe}^{2+}$  initialement présentes et le nombre de moles de  $\text{Ce}^{4+}$  ajoutées deviennent égaux. Maintenant, parce que la constante d'équilibre de la réaction est importante, les concentrations de  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Ce}^{4+}$  deviennent extrêmement petites et sont difficiles à calculer, sans recourir à un problème d'équilibre complexe. Par conséquent, nous ne pouvons pas calculer le potentiel au point d'équivalence,  $E_{\text{eq}}$ , en utilisant simplement l'équation de Nernst pour la demi-réaction de l'analyte ou du titrant. Nous pouvons, toutefois, calculer  $E_{\text{eq}}$  en combinant les deux équations de Nernst. Pour ce faire, nous reconnaissons que les potentiels des deux demi-réactions sont les mêmes : ainsi



$$E_{\text{eq}} = E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} - 0.05916 \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} \text{ et}$$

$$E_{\text{eq}} = E^0_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} - 0.05916 \log \frac{[\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}]}$$

Ajoutant les résultats des deux *Équations de Nernst*

$$2E_{\text{eq}} = E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + E^0_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} - 0.05916 \log \frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{Ce}^{4+}]}$$

Au point d'équivalence, la stoechiométrie de la réaction de titration requiert

$$[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Ce}^{4+}] \text{ et } [\text{Fe}^{3+}] = [\text{Ce}^{3+}]$$

Ce qui a pour conséquence que le terme log de l'équation ci-dessus égalera zéro. L'équation se simplifiera en tant que

$$E_{\text{eq}} = \frac{E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + E^0_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}}{2} = \frac{0.767\text{V} + 1.70\text{V}}{2} = 1.23$$

**Après le point d'équivalence**, les concentrations de  $\text{Ce}^{3+}$  et l'excès de  $\text{Ce}^{4+}$  sont facilement calculables. Par conséquent, les potentiels sont calculés en utilisant l'équation de Nernst pour la demi-réaction du titrant,

$$E = E^0_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} - 0.05916 \log \frac{[\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}]}$$



### Illustration

Après l'ajout de 60.0 mL de titrant, les concentrations de  $\text{Ce}^{3+}$  et  $\text{Ce}^{4+}$  sont

$$\begin{aligned}
 [\text{Ce}^{3+}] &= \frac{\text{nombre de moles initial de Fe}^{2+}}{\text{volume total}} = \frac{M_{\text{Fe}} V_{\text{Fe}}}{V_{\text{Fe}} + V_{\text{Ce}}} \\
 &= \frac{(0.100 \text{ mol/L})(50.0 \text{ mL})}{50.0 \text{ mL} + 60.0 \text{ mL}} = 4.55 \times 10^{-2} \text{ mol/L}
 \end{aligned}$$

$$[\text{Ce}^{4+}] = \frac{\text{nombre de moles de Ce}^{4+} \text{ en excès}}{\text{volume total}} = \frac{M_{\text{Ce}} V_{\text{Ce}} - M_{\text{Fe}} V_{\text{Fe}}}{V_{\text{Ce}} + V_{\text{Ce}}}$$

$$[\text{Ce}^{4+}] = \frac{(0.100 \text{ mol/L})(60.0 \text{ mL}) - (0.100 \text{ mol/L})(50.0 \text{ mL})}{50.0 \text{ mL} + 60.0 \text{ mL}} = 9.09 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

La substitution de ces concentrations dans *l'équation de Nernst* pour l'équation de la demi-réaction  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$  donne un potentiel de

$$E = +1.70 \text{ V} - 0.05916 \log \frac{4.55 \times 10^{-2}}{9.09 \times 10^{-3}} = 1.66 \text{ V}$$

Des données additionnelles pour le tracé de la courbe de titrage peuvent être produites suivant la même procédure ci-dessus.

### Comment faire l'esquisse d'une courbe de titrage d'oxydoréduction en utilisant un nombre minimum de calculs :

**Exemple :** Dessiner une courbe pour la titration de 50.0 mL d'une solution 0.100 mol/L  $\text{Fe}^{2+}$  avec une solution 0.100 mol/L  $\text{Ce}^{4+}$  dans une matrice de 1 M  $\text{HClO}_4$ .

#### Solution :

Il s'agit de la même titration que nous avons étudiée précédemment pour la courbe de titrage.

Nous commençons comme d'habitude, en dessinant les axes pour la courbe de titrage : le potentiel E en fonction du volume de titrant ajouté en mL. Après avoir démontré que le volume point d'équivalence est de 50,0 mL, nous traçons une ligne verticale qui coupe l'axe des abscisses à ce volume.



Avant le point d'équivalence, le potentiel électrochimique de la solution est calculé à partir de la concentration de  $\text{Fe}^{2+}$  en excès et la concentration de  $\text{Fe}^{3+}$  produit par la réaction de titrage. En utilisant les valeurs des tables de **potentiels formels** de la matrice dépendante, nous pouvons maintenant calculer le potentiel électrochimique correspondant **E** et indiquer **E** pour 5,0 ml et 45,0 ml de titrant dans le graphique.

Après le point d'équivalence, le potentiel électrochimique de la solution est déterminé par la concentration de  $\text{Ce}^{4+}$  en excès et la concentration de  $\text{Ce}^{3+}$ . En utilisant les valeurs des tables de **potentiels formels** de la matrice dépendante, nous pouvons maintenant calculer les valeurs du potentiel électrochimique correspondantes **E** et ajouter de nouveaux points pour 60,0 mL et 80,0 mL de titrant dans le graphique.

Pour compléter un croquis approximatif de la courbe de titrage, nous dessinons des lignes droites séparées à travers les deux points avant et après le point d'équivalence. Enfin, une courbe lisse est dessinée pour relier les trois segments de droite.

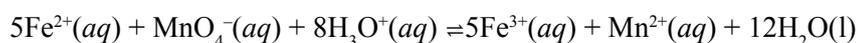
### Sélectionner et évaluer le point final

Le point d'équivalence d'un titrage d'oxydoréduction est atteint lorsque des quantités stœchiométriques de l'analyte et du titrant réagissent ensemble. Comme avec d'autres titrages, toute différence entre le point d'équivalence et le point final est une source d'erreur **déterminée** (voir unité 1).

La question la plus évidente à se poser est: **Où est le point d'équivalence?**

Précédemment, en discutant de titrages acido-basiques, nous avons noté que le point d'équivalence est presque identique au point d'inflexion situé dans la partie en forte hausse d'une courbe de titrage. Lorsque la stœchiométrie d'un titrage d'oxydoréduction est symétrique (c.-à-d., une mole de l'analyte par mole de titrant), le point d'équivalence est tout aussi **symétrique**. Si toutefois, la stœchiométrie n'est pas symétrique, alors le point d'équivalence se situera plus près du haut ou du bas de la hausse de la courbe de titrage. Dans ce cas, le point d'équivalence est dit **asymétrique**. L'exemple suivant montre comment calculer le potentiel au point d'équivalence dans une telle situation.

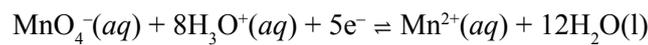
**Exemple :** Dériver une équation générale pour le potentiel électrochimique au point d'équivalence pour la titration de  $\text{Fe}^{2+}$  avec  $\text{MnO}_4^-$ . La stœchiométrie de la réaction est telle que :





**Solution :**

Les équations de demi-réactions pour l'analyte et le titrant sont :



les *équations de Nernst* correspondantes sont :

$$E_{\text{eq}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 - 0.05916 \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

$$E_{\text{eq}} = E_{\text{MnO}_4^{-}/\text{Mn}^{2+}}^0 - \frac{0.05916}{5} \log \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^{-}][\text{H}_3\text{O}^{+}]^8}$$

Avant de d'associer ces deux équations, la deuxième équation doit être multipliée par 5, afin que les termes de log puissent être combinés; donc au point d'équivalence, nous savons que

$$[\text{Fe}^{2+}] = 5 \times [\text{MnO}_4^{-}]$$

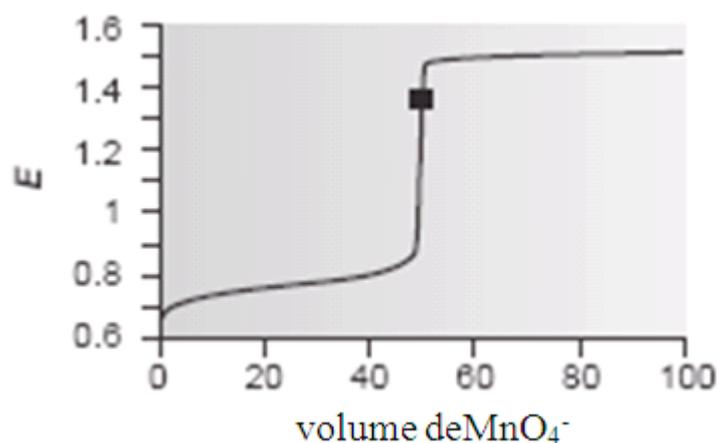
$$[\text{Fe}^{3+}] = 5 \times [\text{Mn}^{2+}]$$

Substituant ces égalités dans l'équation pour  $E_{\text{eq}}$  et en réarrangeant, nous obtenons

$$\begin{aligned} E_{\text{eq}} &= \frac{E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 5E_{\text{MnO}_4^{-}/\text{Mn}^{2+}}^0}{6} - \frac{0.05916}{6} \log \frac{5[\text{MnO}_4^{-}][\text{Mn}^{2+}]}{5[\text{Mn}^{2+}][\text{MnO}_4^{-}][\text{H}_3\text{O}^{+}]^8} \\ &= \frac{E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 5E_{\text{MnO}_4^{-}/\text{Mn}^{2+}}^0}{6} - \frac{0.05916}{6} \log \frac{1}{[\text{H}_3\text{O}^{+}]^8} \\ &= \frac{E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 5E_{\text{MnO}_4^{-}/\text{Mn}^{2+}}^0}{6} + \frac{(0.05916)(8)}{6} \log[\text{H}_3\text{O}^{+}] \\ &= \frac{E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 5E_{\text{MnO}_4^{-}/\text{Mn}^{2+}}^0}{6} - 0.0788\text{pH} \end{aligned}$$



Pour ce titrage, le potentiel électrochimique au point d'équivalence est constitué de deux termes : le premier terme **est une moyenne pondérée de l'état standard ou des potentiels formels pour l'analyte et le titrant**, dans lesquels les facteurs de pondération sont le nombre d'électrons dans leur demi-réaction d'oxydoréduction respective. Le second terme démontre que  $E_{eq}$  est **pH-dépendant**. La figure ci-dessous représente une courbe de titrage typique pour l'analyse de  $Fe^{2+}$  par titration avec  $MnO_4^-$ , montrant un point d'équivalence asymétrique. Notez que le changement dans le potentiel à proximité du point d'équivalence est suffisamment marqué pour que la sélection d'un point final vers le milieu de la courbe de titrage fortement croissante n'introduise pas une erreur significative de titrage.



**Figure:** Courbe de titration pour  $Fe^{2+}$  avec  $MnO_4^-$  en solution dans  $H_2SO_4$  de concentration 1 mol/L Le point d'équivalence est démontré par le symbole .

### Détection du point final

Le point final d'un titrage d'oxydoréduction peut être déterminé par une électrode via la mesure du potentiel électrochimique avec une électrode indicatrice en rapport à une électrode de référence, et en traçant ce potentiel électrochimique en fonction du volume de titrant ou par un indicateur de couleur. Toutefois, comme dans les titrages, il est souvent plus pratique d'utiliser des indicateurs visuels.

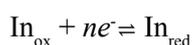


### Trouver le point final avec un indicateur visuel

Il existe est utilisé trois méthodes pour l'indication visuelle du point final dans un titrage d'oxydoréduction. Ce sont:

- A. Auto-indication:** certains titrants, comme  $\text{MnO}_4^-$ , ont des formes oxydées et réduites dont les couleurs en solution sont significativement différentes : des solutions de  $\text{MnO}_4^-$  sont intensément pourpres. Dans les solutions acides, toutefois, la forme réduite de permanganate,  $\text{Mn}^{2+}$ , est presque incolore. Lorsque  $\text{MnO}_4^-$  est utilisé comme titrant oxydant, la solution reste incolore jusqu'à ce que la première goutte de  $\text{MnO}_4^-$  soit ajoutée en excès. La première coloration permanente de signaux pourpre indique le point final.
- B. Indicateur à l'amidon :** certaines substances indiquent la présence d'une espèce spécifique qui est oxydée ou réduite. L'amidon, par exemple, forme un complexe bleu foncé avec  $\text{I}_3^-$  et peut être utilisé pour signaler la présence de l'excédent de  $\text{I}_3^-$  (changement de couleur : incolore à bleu), ou l'achèvement d'une réaction dans laquelle  $\text{I}_3^-$  est consommé (changement de couleur: bleu / incolore). Un autre exemple d'un indicateur spécifique est le thiocyanate, qui forme une couleur rouge en formant des complexes solubles avec le  $\text{Fe}^{3+}$ , en tant que  $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ .
- C. Indicateurs d'oxydoréduction :** La classe la plus importante d'indicateurs visuels est cependant des substances qui ne participent pas dans un titrage d'oxydoréduction, mais dont les formes oxydées et réduites ont des couleurs différentes. Lorsqu'il est ajouté à une solution contenant l'analyte, l'indicateur donne une couleur qui dépend du potentiel électrochimique de la solution. Comme l'indicateur change de couleur en fonction du potentiel électrochimique, et non en fonction de la présence ou non d'une espèce spécifique, ces composés sont appelés des **indicateurs d'oxydoréduction généraux**.

La relation entre le changement de couleur d'un indicateur d'oxydoréduction et le potentiel électrochimique d'une solution est facilement dérivée des demi-réactions de l'indicateur.



où  $\text{In}_{\text{ox}}$  et  $\text{In}_{\text{red}}$  sont respectivement les formes oxydées et réduites de l'indicateur. L'équation de Nernst correspondante pour cette réaction est

$$E = E^0_{\text{In}_{\text{ox}}/\text{In}_{\text{red}}} - \frac{0.05916}{n} \log \frac{[\text{In}_{\text{red}}]}{[\text{In}_{\text{ox}}]}$$



Si nous supposons que la couleur de l'indicateur en solution passe de celle de  $In_{ox}$  à celle de  $In_{red}$  lorsque le ratio  $[In_{red}]/[In_{ox}]$  change de 0,1 à 10, le point final se produira donc lorsque le potentiel électrochimique de la solution sera dans l'intervalle

$$E = E^0_{In_{ox}/In_{red}} \pm \frac{0.05916}{n}$$

Le tableau ci-dessous démontre quelques exemples d'indicateurs d'oxydoréduction généraux

**Tableau d'indicateurs d'oxydoréduction**

Indicateur	Couleur		Solution	E°(V)
	Forme Réduite	Forme Oxydée		
Nitroferroïne	Rouge	Bleu Pâle	1 mol/L H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1.25
Ferroïne	Rouge	Bleu Pâle	1 mol/L H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1.06
Acide Diphenylaminesulfonique	Incolore	Pourpre	Acide dilué	0.84
Diphenylamine	Incolore	Violet	1 mol/L H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.76
Bleu de Méthylène	Bleu	Incolore	1 mol/L acide	0.53
Tetrasulfonate Indigo	Incolore	Bleu	1 mol/L acide	0.36

**Exercice 1:** Une solution de 25,0 ml d'éthanedioate de sodium (oxalate de sodium) de concentration 0,10 mol.L<sup>-1</sup> a été placée dans un contenant de titration. Une solution de manganate potassium (VII) de concentration 0,038 mol.L<sup>-1</sup> y est ajoutée à partir d'une burette. Afin de s'assurer que la réaction se déroule à un rythme convenable, la solution a été chauffée à près de 60°C avant que la solution de manganate de potassium (VII) soit ajoutée à partir de la burette.

- Écrire l'équation globale équilibrée d'oxydoréduction donnée par les demi-réactions suivantes:  
 Demi-réaction d'oxydation:  $C_2O_4^{2-} \rightarrow 2 CO_2 + 2e^-$   
 Demi-réaction de réduction:  $MnO_4^-(aq) + 8H_3O^+(aq) + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+}(aq) + 12H_2O(l)$
- Quel indicateur serait le plus approprié pour ce titrage?
- Dériver l'expression pour  $E_{eq}$
- Quel volume de solution de manganate (VII) solution serait nécessaire pour atteindre le point final de titration?



## Activité d'apprentissage # 4

### Titre : Équilibres d'ions complexes et titrages complexométriques

#### Objectifs d'apprentissage spécifiques

- Définir et utiliser les terminologies appropriées des équilibres d'ions complexes.
- Comparer et établir le contraste entre les équilibres d'ions complexes et acide-base de Lewis.
- Décrire et expliquer les concepts d'équilibre de complexes et d'équilibre de réactions par étapes.
- Utiliser le concept d'équilibre chimique dans les titrages et les calculs complexométriques.
- Distinguer les différents types de titrage de l'AEDT et leurs utilités.
- Effectuer des titrages complexométriques et les calculs qui y sont associés.

#### Résumé de l'activité d'apprentissage # 4

Dans ce chapitre, nous examinerons et discuterons du concept de formation d'ion complexe et de l'équilibration par étape des réactions. L'accent sera mis sur l'application des réactions d'ions complexes dans les titrages complexométriques comme moyen d'analyse quantitative des ions métalliques en solution. Un accent particulier sera mis sur la manière dont la formation d'ions complexes peut être utilisée comme une méthode de titrage pour quantifier les ions métalliques en solution. Ici, l'acide éthylènediamine tétraacétique (EDTA) sera étudié en tant que réactif ou agent titrant analytique formant des complexes très stables avec plusieurs ions métalliques dans un titrage complexométrique. L'EDTA (une amine tertiaire qui contient également des groupements acide carboxylique) est l'acide polyaminocarboxylique le plus utilisé. Une discussion portant sur les facteurs influençant la stabilité des complexes métal- EDTA et leur signification, de même que les types de titrages de l'EDTA seront également abordés.



## Concepts clés

**Indicateurs acido-basiques:** acide ou base engendrant un changement visuel durant la neutralisation par le titrant acide ou basique au point d'équivalence ou près de celui-ci.

**Chélation:** processus impliqué dans la formation d'un complexe métal : chélateur.

**Stoichiométrie chimique:** mesure basée sur la connaissance exacte d'une combinaison chimique.

**Indicateurs colorimétriques:** substances intensément colorées sous au moins une forme (liée ou non liée à un métal) et qui changent de couleur lorsque qu'un ion métallique s'y complexe

**Complexe:** substance composée de deux composantes ou plus, capable d'exister de façon indépendante.

**Complexation:** association de deux espèces chimiques ou plus, capables d'exister de manière indépendante en partageant une paire d'électrons ou plus.

**Indicateur complexométrique:** molécule organique hydrosoluble qui subit un changement de couleur en présence d'un ion métallique spécifique et qui est utilisée dans les titrages complexométriques.

**Titrage complexométrique:** titrage basé sur la formation de complexe de coordination entre un ion métallique et un agent complexant (ou agent chélateur) pour former des complexes solubles.

**Ligand ou agent complexant:** molécule et/ou anion possédant au moins un atome donneur, qui donne chacun une paire d'électrons à l'ion métallique pour former une liaison covalente.

**Complexe de coordination:** complexe dans lequel un atome ou ion central est joint à un ou plusieurs ligands par ce qui est formellement une liaison covalente de coordination, dans lequel les deux électrons de liaison sont fournis par un ligand.

**Métaux chélateur:** entité liée simultanément à deux sites ou plus sur un ligand.

**Ligand monodendate (ou unidendate):** ligand partageant une simple paire d'électrons avec un ion métallique central dans un complexe.

**Ligand multidendate:** ligand partageant plus d'une paire d'électrons avec un ion métallique central au sein d'un complexe. Les ligands qui partagent 2, 3, 4, 5 ou 6 paires d'électrons sont appelés ligands bidendate, tridendate, tétradendate (ou quadridendate), pentadendrate et hexadendate, respectivement.

**Constante de stabilité d'un complexe:** mesure de l'étendue de formation du complexe à l'équilibre.



## Introduction à l'activité #4

Les réactions de formation de complexes impliquant plusieurs ions métalliques peuvent être utilisées comme principes de base pour effectuer des titrages précis et pratiques pour ces mêmes ions métalliques. Ces types de procédures de titrage d'ions complexes, nommées titrages complexométriques, sont de grande précision et offrent la possibilité de déterminer les niveaux d'ions métalliques à un niveau millimolaire. Elles ont également une application dans plusieurs processus chimiques et biologiques. Les processus impliqués dans la formation d'ions complexes sont en fait des réactions acido-basiques dans lesquelles l'ion métallique agit comme l'acide et les anions ou les molécules, comme la base (se référer au chapitre 2, qui concerne les acides et les bases). Dans cette activité, la théorie et les applications de la formation d'ions complexes, et spécifiquement les titrages complexométriques impliqués dans la quantification des ions métalliques en solution seront étudiés. De plus, l'importance d'utiliser un réactif qui forme un chélate plus simplement que celui qui forme un complexe avec un ion métallique dans l'analyse volumétrique sera expliquée. Étant donné que l'attention a récemment été concentrée sur l'utilisation de l'acide éthylènediamine tétraacétique (EDTA) lors des procédés de titrage, ses différentes applications seront soulignées dans ce chapitre.

### Liste des autres lectures obligatoires

Formation de complexes (Lecture #30)

Acide éthylènediamine tétraacétique (Lecture #31, Lecture #32)

### Liste de sites pertinents utiles

<http://www.chem.vt.edu/chem-edu/index.html>

<http://www.chem.vt.edu/chem-edu/a.html>

<http://www.chem.vt.edu/chem-edu/titration/titratn.html>

<http://www.chem.vt.edu/chem-edu/general/complexes.html>



## Description détaillée de l'activité

### Introduction aux processus et équilibres de complexation:

Dans cette introduction, les terminologies importantes qui seront rencontrées lorsqu'il sera question de titrage seront fournies. Une brève description de ce qu'est un complexe et de la manière dont leur nature diffère des systèmes acido-basiques de Lewis est également incluse.

Au sens large, une **complexation** est *l'association de deux espèces chimiques ou plus, capable d'exister de façon indépendante et partageant au moins une paire d'électrons*. Bien que ce type de réaction chimique puisse être considéré comme une *réaction acido-basique de Lewis*, le terme **réaction de complexation** est couramment utilisé. En chimie analytique, cette définition désigne généralement *la liaison d'un ion métallique central, capable d'accepter une paire d'électrons non partagée, et avec un ligand qui peut donner une paire d'électrons non partagée*.

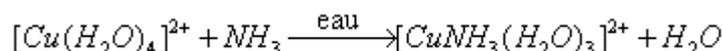
Considérons l'addition de perchlorate de cuivre anhydrique (II) à de l'eau. Le sel se dissout facilement selon la réaction,



dans laquelle une paire d'électrons sur chaque atome d'oxygène de la molécule  $\text{H}_2\text{O}$  forme une *liaison covalente coordinée, une liaison dans laquelle les deux électrons proviennent du même atome* (dans ce cas-ci, un atome d'oxygène de la molécule  $\text{H}_2\text{O}$ ), vers l'ion  $\text{Cu}^{2+}$ . Dans cette réaction,  $\text{Cu}^{2+}$  agit comme un **acide de Lewis** et  $\text{H}_2\text{O}$ , comme un **base de Lewis**. Une telle liaison entre des molécules de solvant et un ion métallique se nomme *solvatation* ou, dans le cas où le solvant est de l'eau, *hydratation*. L'ion  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$  se nomme un *complexe aqueux*.

Dans une réaction de complexation, le produit de la réaction se nomme **complexe**. Les espèces qui donnent leurs paires d'électrons en agissant comme une base de Lewis se nomment **agents complexants ou ligands** et l'ion qui accepte les paires d'électrons, *l'acide de Lewis*, se nomme **l'ion central ou l'atome central**. Les ions centraux sont généralement des cations métalliques. Le ligand peut être soit une molécule neutre, comme de l'eau ou de l'ammoniaque, soit un ion, comme du chlore, du cyanure ou de l'hydroxide. Le complexe peut avoir une charge, positive ou négative, ou il peut être neutre.

Dans la plupart des applications analytiques, la complexation se produit entre un ion métallique dissous et un ligand dissous capable de déplacer l'eau de l'ion métallique. Ceci est illustré ci-dessous pour la réaction entre un ion cuivre (II) hydraté et le ligand dissous  $\text{NH}_3$ .



Normalement, lorsque les réactions se produisent dans l'eau, H<sub>2</sub>O est omis et la réaction de complexation s'écrit simplement comme suit :



### Classification des ligands

Les ligands sont, selon le nombre de paires d'électrons qu'ils peuvent partager avec le métal central ou l'ion métallique. Un ligand partageant une seule paire d'électrons (par exemple, l'ammoniaque, l'eau, le cyanure, F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, CN<sup>-</sup>, SCN<sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>, etc.) est un ligand dit **monodentate** ou **unidentate** ; un ligand partageant plus d'une paire d'électrons est un ligand dit **multidentate**. Un ligand multidentate partageant deux (par exemple, NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>, etc.), trois, quatre, cinq ou six paires d'électrons est dit bidentate, tridentate (ou terdentate), tétradentate (ou quadridentate), pentadentate (ou quinquidentate), ou hexadentate (ou sexadentate), respectivement. Le nombre maximal de paires d'électrons qu'un ion métallique peut accommoder dans une réaction de complexation se définit comme le *nombre de coordination*. Les valeurs typiques sont de 2 pour Ag<sup>+</sup>, comme dans Ag(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup>; 4 pour Zn<sup>2+</sup>, comme dans Zn(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>2+</sup> et 6 pour Cr<sup>3+</sup>, comme dans Cr(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub><sup>3+</sup>.

#### Nature des liens dans les ions complexes

Un ion central peut former une liaison simple avec un ligand qui est capable de donner une paire d'électrons à partir d'un seul de ses atomes, par exemple lors de la formation de Zn(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>2+</sup>, Cr(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub><sup>3+</sup> etc. Cependant, en présence d'un ligand multidentate (parfois appelé polydentate), l'ion central peut former une liaison à plus d'un endroit pour former une structure cyclique. En général, la formation de cycles augmente la stabilité du complexe. Une entité qui est simultanément liée à deux sites ou plus sur un ligand se nomme **chélate métallique**, ou simplement **chélate**, et le processus de formation se nomme **chélation**.

Un **chélate** est formé si deux atomes donneurs ou plus sont coordonnés par l'utilisation simultanée de deux paires d'électrons ou plus au même atome métallique. Un exemple de complexe métal-EDTA est illustré dans la figure ci-bas.

Notez que tous les types de ligands bidentate, tridentate, tétradentate, pentadentate et hexadentate peuvent agir comme des ligands chélateurs et leur complexe formé avec un métal se nomme chélate.

Ici, l'EDTA se comporte comme un ligand hexadentate, étant donné que six groupes donneurs lient le cation métallique divalent.



## Importance des chélateurs

Les chélateurs sont utilisés à la fois en industrie et dans les laboratoires où la fixation des ions métalliques est requise. En chimie analytique, les chélateurs sont utilisés à la fois dans les analyses qualitatives et quantitatives. Par exemple,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , et  $\text{Cu}^{2+}$  sont quantitativement *précipités* par des agents chélateurs. En analyse volumétrique, les agents chélateurs (par exemple, l'acide éthylènediamine tétraacétique, EDTA) sont souvent utilisés comme réactifs ou comme indicateurs pour le titrage de certains ions métalliques. Étant donné la stabilité des chélateurs, les ligands polydendates (aussi appelé agents chélateurs) sont souvent utilisés pour séquestrer ou enlever les ions métalliques d'un système chimique. L'acide éthylènediamine tétraacétique (EDTA), par exemple, est parfois ajouté à la nourriture en conserve pour y enlever les ions métalliques qui peuvent catalyser la détérioration de la nourriture. Le même agent chélateur a été utilisé pour traiter les empoisonnements au plomb, car il lie les ions  $\text{Pb}^{2+}$ , qui peuvent alors être excrétés par les reins.

Dans les sections qui suivent, l'application des principes fondamentaux de formation d'ions complexes est démontrée à travers le titrage complexométrique. Nous y reviendrons après avoir brièvement abordé le sujet des équilibres de complexes d'équilibre.

## Équilibres d'ions complexes

**La constante de stabilité** d'un complexe est définie comme une mesure du degré de perfection du complexes à l'équilibre. La stabilité d'un complexe dépend de la force du lien entre l'ion métallique central et les ligands. (ie., la liaison) et, par conséquent, plus la liaison est forte, plus le complexe est stable.

Les complexes métalliques sont formés en remplaçant les molécules de la couche solvatée d'un ion métallique en solution par les ligands, à travers des **réactions par étapes**, telles que celles schématisées ci-dessous :



La réaction globale est



où  $L$  représente le ligand et  $n$  représente le nombre de molécules d'une entité particulière. Si nous ignorons les molécules d'eau dans les équations précédentes, il est possible d'écrire les équations et leur équilibre correspondant comme suit :



Les constantes d'équilibre,  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_3$ , ..., et  $K_n$  se nomment **constantes de formation par étape** ou **constantes de stabilité par étape** ou **constantes de stabilité consécutives**.

Notez que les valeurs des constantes de stabilité par étapes diminuent dans l'ordre :

$$K_1 > K_2 > K_3 > \dots > K_n$$

car un ligand coordonné à un ion métallique a tendance à repousser n'importe quel ligand du même genre.



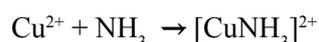
Le produit des *constantes de stabilité par étapes* se nomme *stabilité globale* ou *constante de stabilité cumulative* et est désignée par  $\beta$ , c.-à-d.,

$$\beta = K_1 \times K_2 \times K_3 \times \dots \times K_n$$

$$\beta = \frac{[ML]}{[M][L]} \cdot \frac{[ML_2]}{[ML][L]} \cdot \frac{[ML_3]}{[ML_2][L]} \cdot \dots \cdot \frac{[ML_n]}{[ML_{n-1}][L]}$$

Comme mentionnés précédemment, les ligands multidendates qui forment des cycles à cinq ou six membres avec des ions métalliques centraux ont généralement une grande stabilité. Pour être utile dans un titrage, la réaction de complexation doit se produire rapidement comparativement à la vitesse d'ajout du titrant. Les complexes qui se forment rapidement se nomment des **complexes labiles** et ceux qui se forment lentement se nomment des complexes **non labiles ou inertes**. Généralement, seules les réactions de titrage qui forment des complexes labiles sont utiles.

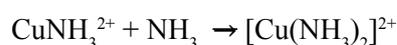
Considérons la complexation de l'ion cuivre (II) par le ligand unidendate  $\text{NH}_3$  dans l'eau. La réaction entre ces deux entités est:



(l'eau est omise pour simplifier). En solution aqueuse, l'ion cuivre (II) est hydraté et  $\text{NH}_3$  remplace  $\text{H}_2\text{O}$ . La constante d'équilibre pour cette réaction est la constante de formation par étapes,  $K_1$ :

$$K_1 = \frac{[[\text{CuNH}_3]^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]} = 2.0 \times 10^4$$

L'équilibre de l'addition d'une seconde molécule d'ammoniaque,

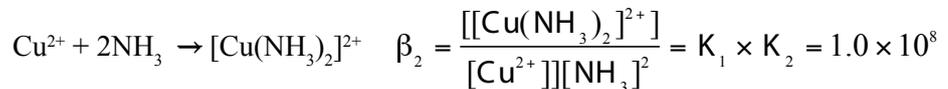


est décrit par une seconde constante de formation,  $K_2$ ,



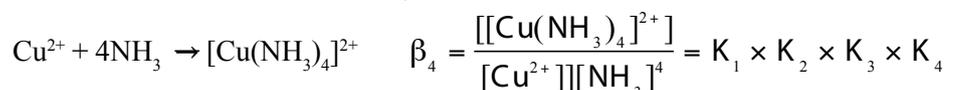
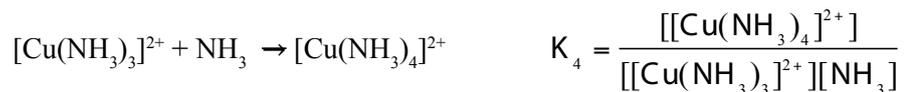
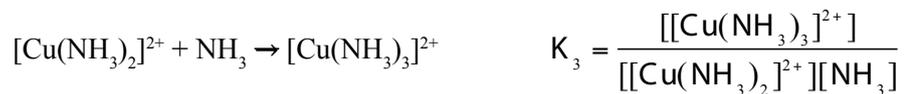
$$K_2 = \frac{[[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}]}{[\text{CuNH}_3]^{2+}][\text{NH}_3]} = 5.0 \times 10^3$$

Le processus global pour l'addition de deux molécules  $\text{NH}_3$  à un ion  $\text{Cu}^{2+}$  et la constante d'équilibre pour cette réaction est déterminé par les équations suivantes :



La constante de formation  $\beta_2$  ( $= K_1 K_2$ ) se nomme **constante de formation globale**. Rappelez-vous que la constante d'équilibre d'une réaction obtenue en ajoutant deux autres réactions est le produit des constantes d'équilibre de ces deux réactions,  $\beta_2$ .

De même, l'expression des constantes par étapes et de la constante globale pour la complexation d'une troisième et d'une quatrième molécule de  $\text{NH}_3$  au cuivre (II) est exprimée par les équations suivantes:





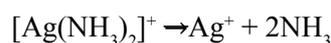
Les valeurs de  $K_3$  et de  $K_4$  sont  $1.0 \times 10^3$  et  $2.0 \times 10^2$ , respectivement. Par conséquent, les valeurs de  $\beta_3$  et de  $\beta_4$  sont  $1.0 \times 10^{11}$  et  $2.0 \times 10^{13}$ , respectivement.

Les constantes de formation par étape des complexes aminés du cuivre (II) sont relativement identiques. Cela signifie que pour un large éventail de concentrations de  $\text{NH}_3$ , il existe, en même temps, au moins deux (normalement plus) complexes cuivre (II)- amine en solution à des concentrations importantes l'une par rapport à l'autre. Cela est généralement vrai pour les *ligands unidentates* et, par conséquent, limite leur usage comme titrants pour la détermination des ions métalliques (à part quelques rares cas, dont il ne sera pas question dans ce module).

Une exigence majeure pour le titrage est une simple réaction qui atteint le point d'équivalence. Cette exigence n'est généralement pas atteinte par les ligands unidentates, car leurs constantes de formation sont généralement faibles.

### Dissociation des complexes

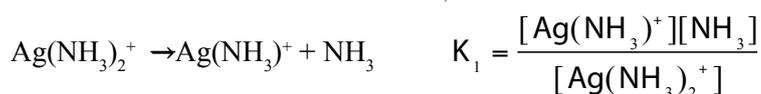
Un complexe donné se comporte comme un électrolyte faible et se dissocie à un faible degré. La constante d'équilibre de la dissociation du complexe est tout simplement l'inverse de sa *constante de formation*,  $K_{\text{form}}$ , et se nomme la *constante d'instabilité*,  $K_{\text{ins}}$ . Par exemple, le complexe ionique  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  se dissocie selon la réaction d'équilibre suivante :



et sa *constante d'instabilité* est établie par l'équation suivante,

$$K_{\text{ins}} = \frac{1}{K_{\text{form}}} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}$$

En pratique, la dissociation d'un complexe ionique, exactement comme l'ionisation d'un acide polyprotique, se produit par étapes, comme ceci:





**La constante d'instabilité globale,  $K_{ins} = K_1 \times K_2$**

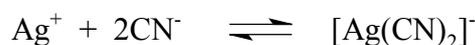
**Exercice.** Calculez le pourcentage de dissociation d'une solution de  $Ag(NH_3)_2^+$  à 0.10 M si sa constante d'instabilité,  $K_{ins}$ , est égale à  $6.3 \times 10^{-8}$ .

Application des complexes d'équilibre dans les titrages complexométriques :

Le concept derrière la formation de complexes peut être utilisé, comme nous l'avons déjà mentionné (se référer à la section portant sur les chélates), en vue d'analyser quantitativement soit des ions métalliques, soit d'autres anions d'intérêt.

Un exemple d'utilisation du titrage de complexe est la quantification du cyanure présent dans une solution via le **titrage du cyanure à l'aide d'une solution de nitrate d'argent**, décrite ci-dessous.

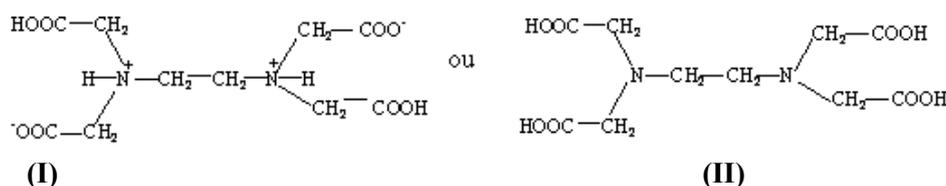
Quand une solution de nitrate d'argent est ajoutée à une solution contenant l'ion cyanure (cyanure alcalin), un précipité blanc se forme d'abord lorsque les deux ligands entrent en contact. Lorsqu'on remue la solution, le précipité se re-dissout du fait de la formation d'un sel alcalin stable du complexe argent-cyanure, c.-à-d.,



Quand la réaction ci-dessus est totale (suite à l'atteinte du **point d'équivalence**), l'addition supplémentaire de solution de nitrate d'argent produit du cyanogénate d'argent insoluble (parfois appelé cyanure d'argent insoluble). Le **point de virage** de la réaction est indiqué par la formation d'un précipité ou d'une turbidité permanente. Une telle expérience de titrage peut être utilisée pour calculer la quantité de cyanure présent dans une solution. Ici, le cyanure est un exemple de **complexone** ; un autre terme pour *agent complexant*.

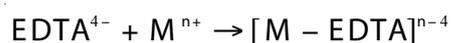
Notez que la formation d'un seul complexe, comparativement à la production par étapes de complexes, simplifie le **titrage de complexation** (c.-à-d., les titrages complexométriques) et facilite la détection des **points finaux**.

Le chélateur le plus souvent utilisé pour les titrages complexométriques est l'acide éthylènediamine tétraacétique (EDTA); un acide aminopolycarboxylique qui est un excellent agent complexant. Il est normalement représenté par l'une des deux structures suivantes :





Il est avantageux, car peu coûteux, chimiquement inerte et il réagit avec plusieurs métaux selon une stoechiométrie simple:



où  $n$  est la charge de l'ion métallique,  $M$ .

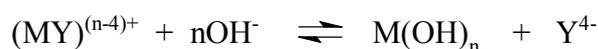
Cet agent complexant possède quatre (4) groupes acides ionisables, avec les  $pK_a$  suivants ( $pK_a = -\log K_a$ , où  $K_a$  est la constante de dissociation de l'acide):  $pK_{a1} = 2$ ,  $pK_{a2} = 2.7$ ,  $pK_{a3} = 6.6$  et  $pK_{a4} = 10.3$  à  $20^\circ\text{C}$ . Ces valeurs suggèrent non seulement que cet agent complexant se comporte comme un acide dicarboxylique avec deux groupes fortement acides, mais aussi qu'il y a deux protons d'ammoniaque, dont le premier s'ionise à un pH d'environ 6,3 et le second, à un pH d'environ 11,5.

Si  $M^{n+}$  est l'ion métallique et que  $Y^{4-}$  représente la forme totalement ionisée de l'EDTA, alors le complexe métal- EDTA peut être représenté  $MY^{(n-4)+}$ . La stabilité de ce genre de complexe dépend souvent de plusieurs facteurs, qu'il faut prendre en considération lorsqu'on s'intéresse à l'application du titrage de l' EDTA pour quantifier les ions métalliques en solution. Ces facteurs affectent les divers **équilibres multiples** mentionnés plus haut, qui, en retour, influencent la manière dont le titrage complexométrique est effectué. La section suivante explore deux facteurs importants qui sont vrais pour tous les titrages complexométriques.

## Facteurs affectant la stabilité des complexes métal- EDTA

### Effet du pH sur la stabilité des complexes métal-EDTA

La concentration de chacun des complexes mentionnés ci-dessus dépendra du pH de la solution. Par conséquent, pour obtenir un équilibre correctement défini, la solution devra être tamponnée. La concentration de protons,  $H^+$ , qui sinon compétitionnerait avec les ions  $M^{n+}$ , doit être rigoureusement maintenue constante. Par exemple, lorsque le pH est bas, la **protonation** (le *transfert ou le don d'un proton, un ion hydrogène,  $H^+$ , à une espèce*) des espèces  $Y^{4-}$  se produit et les espèces  $HY^{3-}$ ,  $H_2Y^{2-}$ ,  $H_3Y^-$  et même l'espèce non dissociée  $H_4Y$  peuvent être présentes en solution (les abréviations  $H_4Y$ ,  $H_3Y^-$ ,  $H_2Y^{2-}$ ,  $HY^{3-}$ , et  $Y^{4-}$  sont souvent utilisées pour référer à l' EDTA et ses ions). Par conséquent, diminuer le pH de la solution diminuera la concentration de  $Y^{4-}$ . D'un autre côté, augmenter le pH aura tendance à augmenter légèrement la formation d'hydroxydes métalliques solubles, selon la réaction suivante:





L'étendue de l'hydrolyse (c'est-à-dire *la dissociation de l'eau, suivant la réaction*)

$\text{AcO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{AcOH} + \text{OH}^-$  de  $(\text{MY})^{(n-4)}$  dépend des caractéristiques de l'ion métallique et est en grande partie contrôlée par le *produit de solubilité* de l'hydroxyde métallique et la *constante de stabilité* du complexe. Plus la constante de stabilité est grande, moins l'hydroxyde métallique aura tendance à se former.

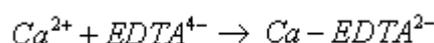
### Effet d'autres agents complexants

Si un autre agent complexant (autre que  $\text{Y}^{4-}$ ) est également présent dans la solution, alors la concentration de  $\text{M}^{n+}$  en solution sera réduite, étant donné sa capacité de former un complexe avec l'agent complexant interférant. Les proportions relatives des complexes dépendront des constantes de stabilité des deux types de complexes métal-agent complexant.

Le titrage de l'EDTA était traditionnellement utilisé pour quantifier les ions calcium dans l'eau, à travers un processus permettant de mesurer la dureté de l'eau. La dureté de l'eau est habituellement définie comme la concentration de calcium présent sous la forme de carbonate de calcium.

Dans la section qui suit, nous utiliserons le titrage  $\text{Ca}^{2+}$ -EDTA pour illustrer la méthode de titrage complexométrique. Dans cette méthode, un *indicateur colorimétrique*, sera utilisé. Rappel : un indicateur colorimétrique est une substance intensément colorée sous au moins une forme (liée ou non liée au métal) qui change de couleur quand le complexe métal-ion s'y lie.

La réaction entre  $\text{Ca}^{2+}$  et l'EDTA se produit selon la stoechiométrie ci-dessous :



avec la constante de formation à l'équilibre suivante :

$$K_f(\text{Ca-EDTA}^{2-}) = \frac{[\text{Ca-EDTA}^{2-}]}{[\text{Ca}^{2+}][\text{EDTA}^{4-}]}$$

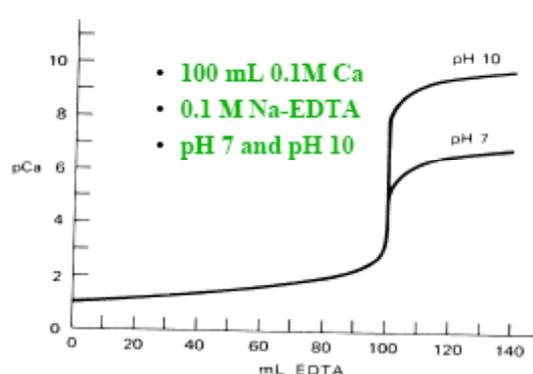
Notez que, tandis que les constantes d'équilibre pour les acides et les bases sont souvent exprimées sous forme de tableaux comme des constantes de dissociation, les constantes d'équilibre pour la formation de complexes sont exprimées sous forme de *constantes de formation*.



## Courbes de titrage

Dans l'unité précédente, nous avons appris que lors du titrage d'un acide fort par une base forte, un graphique du pH en fonction du volume de la base forte ajouté nous permet de déterminer un point d'inflexion au point d'équivalence. Dans la même optique, dans un titrage impliquant l'EDTA et un ion métallique, le graphique de pM

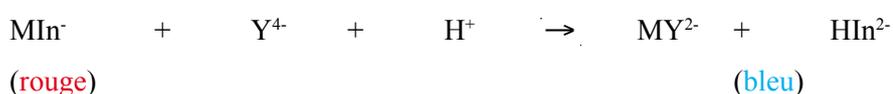
( $pM = -\log[M^{n+}]$ , où  $M^{n+}$  représente l'ion métallique dont la concentration doit être déterminée) en fonction du volume de la solution d'EDTA ajouté permet de déterminer un point d'inflexion, qui correspond au point d'équivalence. L'allure générale de la courbe de titrage obtenue lors du titrage de 100 mL d'une solution de 0.1 mol/L d'ion  $Ca^{2+}$  avec une solution de 0.1 mol/L de Na-EDTA à deux pH différents est illustrée ci-dessous :



## Chimie des titrages de l'EDTA

L'EDTA est utilisée pour titrer plusieurs ions. Par exemple, l'EDTA a permis, au cours des années, de déterminer la dureté de l'eau (la mesure des ions  $Ca^{2+}$  et  $Mg^{2+}$  présents dans l'eau). La dureté de l'eau est souvent déterminée par le titrage des ions  $Ca^{2+}$  et  $Mg^{2+}$  avec l'EDTA. Dans cette sous-section, nous aborderons la chimie des titrages de l'EDTA en général.

En présence de l'indicateur Eriochrome Black T (EBT), une difficulté mineure est généralement rencontrée. Notez que les complexes métalliques de l'EDTA sont généralement de couleur rouge. Par conséquent, pour qu'un changement de couleur puisse être observé avec l'indicateur EBT, le pH de la solution doit être entre 7 et 11, afin que la forme bleue de l'indicateur domine lorsque le titrant brise le complexe métal-EBT, qui est rouge, au point de virage. À pH 10, la réaction au point de virage est la suivante :

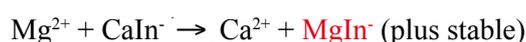
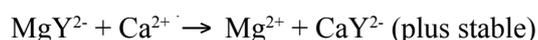




L'EDTA est normalement standardisé avec une solution d'ions  $\text{Ca}^{2+}$ . Dans les premiers stades du titrage de l'EDTA avec un indicateur EBT, le complexe  $\text{Ca}^{2+}$ -EBT ne se dissocie pas beaucoup à cause de l'excès important d'ions  $\text{Ca}^{2+}$  non titrés en solution (c.-à-d., il y a beaucoup d'ions  $\text{Ca}^{2+}$  en solution). Au fur et à mesure que le titrage progresse et que de plus en plus d'ions  $\text{Ca}^{2+}$  forment des complexes avec le titrant, la position d'équilibre se déplace vers la gauche (c.-à-d., les complexes Ca-EBT déjà formés, qui sont de couleur rouge, commencent à se dissocier et à libérer des ions  $\text{Ca}^{2+}$ , alors disponibles pour former des complexes avec le titrant EDTA), ce qui engendre une diminution graduelle de la couleur rouge du complexe Ca-EBT.

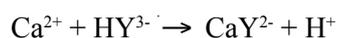
Pour éviter ce problème de changement graduel de couleur, une petite quantité d'EDTA et de Mg, dans un rapport 1:1, est souvent ajoutée à la flasque de titrage (ceci n'affecte pas la stoechiométrie de la réaction de titrage, car les quantités d'EDTA et de Mg sont équimolaires), car le complexe MgIn est suffisamment stable pour ne pas se dissocier de façon importante avant d'atteindre le point d'équivalence. Notez qu'à un pH de 10, le complexe Ca-EDTA est plus stable que le complexe Mg-EDTA. De plus, le complexe MgIn est plus stable que le complexe CaIn.

Notez aussi que lorsque le complexe EDTA:Mg est ajouté dans un rapport 1:1 à la solution d'indicateur contenant l'ion  $\text{Ca}^{2+}$ , la réaction suivante se produit :

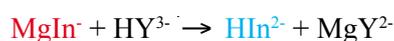


### Explication:

Lorsque le titrant EDTA est ajouté, il lie d'abord tous les ions  $\text{Ca}^{2+}$ , selon la réaction suivante (notez qu'à un pH de 10, l'espèce prédominante de l'EDTA est sous la forme  $\text{HY}^{3-}$ ):



Jusqu'au point de virage, ainsi que lorsqu'il est atteint, l'EDTA remplace l'EBT, moins fortement lié, du complexe  $\text{Mg}^{2+}$ -EBT (représenté MgIn<sup>-</sup>), comme dans l'équation suivante:





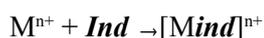
## Types de titrages de l'EDTA

Les expériences de titrage ions métalliques-EDTA peuvent être séparées en deux catégories :

### A. Titrage direct

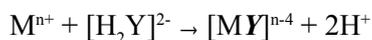
Dans le titrage direct, la solution contenant l'ion métallique devant être identifié est tamponnée au pH désiré et titrée directement avec une solution d'EDTA standard. Il est parfois nécessaire de prévenir la précipitation de l'hydroxyde de l'ion métallique (ou d'un simple sel) par l'ajout d'un **agent complexant auxiliaire** (parfois appelé **agent masquant**, étant donné qu'ils forment des complexes stables avec une interférence potentielle), tels le *tartrate* ou le *citrate*.

**Au départ (c.-à-d., avant l'ajout du titrant):**



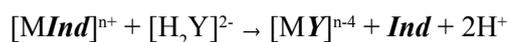
où *Ind* représente l'indicateur.

**Durant le titrage:**



où  $[\text{H}_2\text{Y}]^{2-}$  représente le titrant EDTA

**Au point de virage:**



Notez que *l'indicateur complexé* ( $[\text{MInd}]^{n+}$ ) et *l'indicateur libre* (*ind*) sont de couleurs différentes.

Au **point d'équivalence**, l'importance de la concentration de l'ion métallique qui est en train d'être déterminé diminue rapidement. Ce **point d'équivalence** est généralement déterminé par le changement de couleur de *l'indicateur métallique* qui répond aux changements du pM.

**Exemple 1.** Le titrage de 100 mL d'un échantillon d'eau à pH 13 en présence d'un indicateur spécifique du calcium, tel que EBT, a nécessité 14.0 mL d'une solution d'EDTA à 0.02 M. Calculez la dureté de l'eau de l'échantillon exprimée de  $\text{mg L}^{-1}$  de  $\text{CaCO}_3$ .



### Solution

Information importante :

- La masse moléculaire du  $\text{CaCO}_3$  est de 100g
- La stoechiométrie pour la réaction entre  $\text{Ca}^{2+}$  et l'EDTA à pH 13 est donnée selon l'équation :  $\text{Ca}^{2+} + \text{EDTA}^{4-} \rightarrow \text{Ca} - \text{EDTA}^{2-}$
- $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{Ca}^{2+}$  contribuent à la fois à la dureté de l'eau. Les deux ions métalliques ont la même stoechiométrie avec l'EDTA, donc la titrage inclus la somme des ions Mg et Ca dans l'échantillon d'eau.

Les 14.0 mL de 0.02 M d'EDTA contiennent  $\left(\frac{14.0\text{mL}}{1000\text{ml} / \text{L}}\right) \times 0.02\text{moles} / \text{L} = 2.80 \times 10^{-4}$  moles d'EDTA.

Selon la stoechiométrie 1:1 mentionnée ci-dessus, le nombre d'ions  $\text{Ca}^{2+}$  présents dans les 100 mL d'eau (équivalent aux ions  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  combinés responsables de la dureté de l'eau) devrait être égal au nombre de moles du titrant, l'EDTA.

Par conséquent, le nombre de moles d'ions  $\text{Ca}^{2+}$  présentes dans les 100 mL d'eau =  $2.80 \times 10^{-4}$  moles.

$2.80 \times 10^{-4}$  moles de  $\text{Ca}^{2+}$  est équivalent à  $(2.80 \times 10^{-4} \text{ moles}) \times 100 \text{ g mol}^{-1} \text{ CaCO}_3 = 2.80 \times 10^{-2} \text{ g} = 2.80 \times 10^{-2} \text{ g} \times 1000 \text{ mg g}^{-1} = 28.0 \text{ mg}$  de Ca (sous forme de  $\text{CaCO}_3$ ).

Par conséquent, la dureté de l'eau est de 28.0 mg par 100 mL d'eau =

$$\frac{28.0\text{mg}}{100\text{ml} / 1000\text{mL}^{-1}} = 280 \text{ mg L}^{-1} \text{ de dureté.}$$

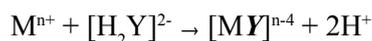
**Exercice 1.** Un échantillon de 50.00 mL d'eau requiert 21.76 mL d'une solution d'EDTA T à 0.0200 mol/L pour titrer la dureté de l'eau à pH 13.0. Quelle était la dureté en  $\text{mg L}^{-1} \text{ CaCO}_3$  ?

### B. Titrage par retour

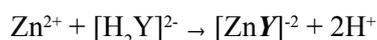
Cette technique est utilisée pour le dosage des ions métalliques qui ne peuvent pas être titrés directement avec l'EDTA, par exemple dans une solution alcaline (ex.,  $\text{Mn}^{2+}$  et  $\text{Al}^{3+}$ ), à cause de la précipitation de leurs hydroxydes. Dans la technique de *titrage par retour*, un excès connu de solution standard d'EDTA est ajouté à la solution à analyser. La solution ainsi obtenue est ensuite tamponnée au pH désiré et l'excès d'EDTA est titré avec une solution standard du second ion métallique. Voici quelques exemples d'ions métalliques souvent utilisés comme deuxième ion:  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{MgCl}_2$  ou  $\text{MgSO}_4$ . Le point de virage de la réaction est ensuite détecté à l'aide d'un indicateur métallique approprié qui réagit au deuxième ion métallique introduit dans la réaction.



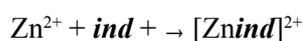
### Les étapes suivantes s'appliquent :



où  $[H_2Y]^{2-}$  représente le titrant EDTA



### Au point de virage



Le **titrage par retour** devient nécessaire si la substance à analyser :

- précipite en absence d'EDTA,
- réagit trop lentement avec l'EDTA, ou
- bloque l'indicateur

**Exemple 1.** Un échantillon de 3208 g de minerai de nickel a été traité pour en retirer les impuretés et 50.00 mL d'une solution d'EDTA à  $0.1200 \text{ mol L}^{-1}$  ont été ajoutés en excès pour réagir avec les ions  $Ni^{2+}$  en solution. L'excès d'EDTA a été titré avec 24.17 mL d'une solution de  $Mg^{2+}$  à  $0.0755 \text{ mol L}^{-1}$ . Calculez le pourcentage de nickel dans le minerai.

### Solution

- La stoechiométrie de la réaction entre  $Ni^{2+}$  (ou  $Mg^{2+}$ ) et l'EDTA peut être représentée comme suit:  $Ni^{2+} + EDTA^{4-} \rightarrow Ni - EDTA^{2-}$
- La stoechiométrie correspond à un ratio 1:1, c.-à-d., pour chaque mole d'EDTA présente, un nombre équivalent de moles de  $Ni^{2+}$  est utilisé.
- Le nombre total de moles d'EDTA initialement disponible dans les 50.00 mL (0.050 L) de solution d'EDTA à  $0.1200 \text{ mol L}^{-1}$  =  $(0.1200 \text{ moles L}^{-1} \times 0.050 \text{ L}) = 6.0 \times 10^{-3}$  moles.
- Le nombre de moles d'ions titrants  $Mg^{2+}$  présent dans les 24.17 mL (0.02417 L) de solution à  $0.0755 \text{ mol L}^{-1}$  =  $(0.02417 \text{ L} \times 0.0755 \text{ moles L}^{-1}) = 1.82 \times 10^{-3}$  moles
- Donc, le nombre de moles d'EDTA qui ont réagi avec les ions  $Ni^{2+}$  disponibles présents initialement est égal à  $6.0 \times 10^{-3} - 1.82 \times 10^{-3}$  moles =  $4.18 \times 10^{-3}$  moles.
- Par conséquent, le nombre de moles d'ions  $Ni^{2+}$  initialement présent dans les 50.00 mL (0.050 L) de solution est de  $4.18 \times 10^{-3}$  moles.

Ceci représente  $4.18 \times 10^{-3}$  moles  $\times 58.7\text{g/mol}$  (la masse atomique de Ni =  $58.7\text{g}$ ) =  $0.245366 \text{ g}$



Par conséquent, le pourcentage de nickel dans le minerai est de

$$\frac{0.245366\text{g}}{3208\text{g}} \times 100\% = 0.00765\%$$

### C. Titration de remplacement ou de substitution

Le titrage de substitution peut être utilisé pour les ions métalliques qui ne réagissent pas (ou qui ne réagissent pas de manière satisfaisante) avec un indicateur métallique (ex.,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) ou encore pour les ions métalliques qui forment des complexes avec l'EDTA qui ne sont pas plus stables que ceux d'autres métaux, comme le magnésium et le calcium.

Dans ce cas, il y a un déplacement quantitatif du second métal ( $\text{Mg}^{2+}$  ou  $\text{Zn}^{2+}$ ) d'un complexe par le métal analysé. Habituellement, la détermination des ions métalliques qui forme des complexes faibles avec l'indicateur, ainsi que la détermination du changement de couleur est vague.

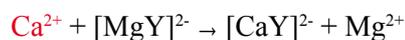
Le cation métallique  $\text{M}^{n+}$  qui doit être titré peut être traité avec le complexe Mg-EDTA, selon la réaction suivante :



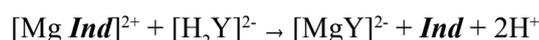
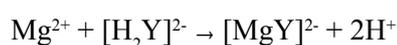
La quantité d'ions magnésium libérés est égale à la quantité de cations à analyser présente et peut être titrée avec une solution standard d'EDTA.

**Les étapes suivantes s'appliquent :**

1. Étape de remplacement :



2.  $\text{Mg}^{2+} + \text{Ind} \rightarrow [\text{Mg Ind}]^{2+}$





### D. Titrage alcalimétrique

Quand une solution de  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$  est ajoutée à une solution contenant des ions métalliques, des complexes se forment et il y a libération de deux équivalents d'ions hydrogène, c.-à-d.,  $\text{M}^{n+} + \text{H}_2\text{Y}^{2-} \rightarrow (\text{MY})^{n-4} + 2\text{H}^+$

Les ions hydrogène ainsi libérés peuvent être titrés avec une solution standard d'hydroxyde de sodium en utilisant un indicateur acido-basique ou un point de virage potentiométrique. Alternativement, un mélange d'iodure d'iodate, de même qu'une solution d'EDTA, sont ajoutés et l'iode libéré est titré avec une solution standard de thiosulphate.

Notez que la solution de métal devant être titré doit être précisément neutralisée avant le titrage; ceci est souvent difficile, à cause de l'hydrolyse de plusieurs sels et constitue une des faiblesses du titrage alcalimétrique.

**Exemple 1.** 10.00 mL d'une solution de  $\text{FeSO}_4$  a été ajoutée à 50.00 mL d'une solution de  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$  à  $0.05 \text{ mol L}^{-1}$ . Les ions  $\text{H}^+$  libérés ont requis 18.03 mL d'une solution de  $\text{NaOH}$  à  $0.080 \text{ mol L}^{-1}$  pour être titrés. Quelle est la concentration molaire de la solution de  $\text{FeSO}_4$  ?

#### Solution

- La stoechiométrie pour la réaction entre  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$  peut être représentée comme suit :  $\text{Fe}^{2+} + \text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \rightarrow \text{Na}_2\text{FeY} + 2\text{H}^+$ . Ici, une mole d'ions  $\text{Fe}^{2+}$  mène à la formation de deux moles d'ions  $\text{H}^+$ .
- La stoechiométrie pour la réaction de neutralisation acido-basique entre les ions  $\text{H}^+$  libérés et  $\text{NaOH}$  dans le processus de titrage peut être représenté comme suit :  $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ . Cette réaction a lieu dans un rapport 1:1 (c.-à-d., pour chaque mole d'ions  $\text{H}^+$  libérée, une mole d'hydroxyde est nécessaire pour la neutralisation).
- Par conséquent, le nombre de mole de  $\text{H}^+$  libérées = nombre de moles d'ions  $\text{OH}^-$  présentes dans les 18.03 mL (= 0.01803 L) de la solution de  $\text{NaOH}$  à  $0.080 \text{ mol L}^{-1} = 0.01803 \text{ L} \times 0.080 \text{ mol L}^{-1} = 1.4424 \times 10^{-3}$  moles.
- Étant donné que pour chaque mole d'ions  $\text{Fe}^{2+}$  consommée, deux fois plus de moles d'ions  $\text{H}^+$  sont libérées, le nombre de moles d'ions  $\text{Fe}^{2+}$

$$\text{consommées} = \frac{1}{2} \times 1.4424 \times 10^{-3} \text{ moles} = 7.212 \times 10^{-4} \text{ moles}$$

Par conséquent,  $7.212 \times 10^{-4}$  moles d'ions  $\text{Fe}^{2+}$  étaient présentes dans les 10.00 mL (= 0.010 L) de solution initiale de  $\text{FeSO}_4$ . Par conséquent, la concentration

$$\text{molaire de la solution de } \text{FeSO}_4 = \frac{7.212 \times 10^{-4} \text{ moles}}{0.0100 \text{ L}} = 0.07212 \text{ M}$$



## XV. Synthèse du module

La chimie analytique est la branche de la chimie qui traite, en partie, l'analyse ou la détermination de composition des substances chimiques. Cette détermination ou analyse de composition des substances peut être d'une nature quantitative ou qualitative. Dans ce module, l'accent a été mis sur les outils pouvant permettre d'effectuer l'analyse chimique quantitative. Puisque le résultat final d'une analyse quantitative est habituellement un(des) nombre(s) ou une quantité mesurée, il y a toujours une certaine incertitude liée à la mesure. Ainsi, la première unité de ce module a été consacrée aux méthodes statistiques importantes pour décrire et réduire au besoin, de telles incertitudes dans les mesures. La deuxième unité a traité de l'analyse volumétrique, comme outil pour des méthodes d'analyse quantitatives basées sur la mesure du volume. Dans cette unité, la théorie d'équilibres chimiques a été étudiée avec l'accent spécifique sur les équilibres de solubilité et des équilibres acido-basiques, deux des quatre types principaux d'équilibres chimiques. En outre, les principes fondamentaux des titrages acido-basiques et leurs applications dans l'analyse quantitative ont fait l'objet d'une attention particulière et étudiés. Les deux dernières unités exposées séparément, traitent de l'oxydation et la réduction ainsi que des aspects des équilibres d'ions complexes dans l'analyse volumétrique des ions métalliques en solution. La dernière unité a traité des titrages complexométriques avec l'accent sur l'application des réactions complexes d'ion dans les titrages complexométriques en tant que moyens à l'analyse quantitative des ions métalliques en solution.



## XVI. Évaluation finale

1. Expliquez ou de définissez chacun des termes suivants: (a) Precision (b) Précision (c) Déterminée erreur (d) Durée indéterminée erreur
2. Normalement, nous effectuons seulement un petit nombre d'analyses répétées. Expliquez-vous!
3. Un échantillon de sol a été analysé pour sa teneur en magnésium et les résultats des analyses sont les tableaux ci-dessous :

No. d'expérience	Contenu en Mg (mg/g)
1	19.6
2	20.1
3	20.4
4	19.8

Calculez : (a) la concentration moyenne de magnésium dans l'échantillon de sol (b) la médiane de l'ensemble des données (c) l'écart absolu de la moyenne du second point de données (d) l'écart-type de la série de données (e) l'intervalle de confiance pour l'ensemble de données à l'intervalle de confiance de 90%.

4. Si la vraie valeur de la teneur en magnésium dans le sol de la question 3 ci-dessus, est 20,0 mg / g, calculez l'erreur relative de la moyenne.
5. Dans une expérience qui implique la mesure de la température, de la masse, du volume et de la pression d'un gaz, les valeurs ont été rapportées avec leurs erreurs absolues correspondantes comme suit: masse = 0.3124g 0.1mg, température = 283 K 1K; volume = 150,3 ml 0,2 mL; = pression de 1257,4 Pa 0,1 Pa. (a) Laquelle des mesures ci-dessus va dominer dans la détermination de l'erreur dans la constante des gaz parfaits, R? (b) Expliquez votre choix.
6. Pour combien de chiffres significatifs devrait-on présenter le résultat de

l'opération suivante  $\frac{(24 \times 6,32)}{100,0}$  et quelle est l'incertitude calculée?

7. Si l'analyse est réalisée à trois reprises, et la moyenne obtenue dans les mesures est de 14,35 avec un écart type correspondant de 0,37, exprimez l'incertitude au niveau de confiance de 95%. La valeur de t à 95% au niveau d'une table est 4,303.
8. Attribuez à chacun des composants dans les formules suivantes les titres acides, bases, acides conjugués ou bases conjuguées: (a)  $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$  (b)  $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$



9. Écrivez les équations pour montrer la dissociation de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  et  $\text{HCl}$ .
10. Déterminez la constante de dissociation de base,  $K_b$  d'une base dont la solution de concentration de  $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$  a un pH de 8,63.
11. Calculez le pH d'une solution dans laquelle la concentration en ions oxonium ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) est: (a) 1,0 M, (b) 0,01 M, (c)  $1,0 \times 10^{-7} \text{ M}$  (d)  $3,5 \times 10^{-9}$
12. Déterminez le pOH et la concentration en ions oxonium ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) d'une solution 0,01 M de  $\text{NaOH}$ .
13. Quelle est la concentration en ion de l'hydroxyde ( $\text{OH}^-$ ) d'une solution si le pH est : (a) 8.00 (b) 5.30, et (c) 4.68
14. Calculez la concentration en ion oxonium si le pH est (a) 2.78 (b) 6.95 (c) 8.30
15. Écrivez l'expression du  $K_a$  de l'acide benzoïque monoprotique,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$  dont le sel de sodium est  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$ .
16. L'acide périodique,  $\text{HIO}_4$ , est un acide modérément fort. Dans une solution de 0.10 M,  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 3.8 \times 10^{-2} \text{ M}$ . calculez le  $K_a$  et le  $pK_a$  pour l'acide périodique.
17. Est-ce que une solution dont  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 4.6 \times 10^{-8} \text{ M}$ , est acide, neutre ou basique ? Expliquez votre réponse!
18. Définissez chacune des terminologies suivantes : (a) Solution étalon, (b) étalon primaire (c) Solution étalonée (d) étalonnage (e) Point de virage d'une titration (f) Point d'équivalence d'une Titration (g) Erreur de Titration (h) Courbe de Titration
19. Calculez le pH d'une solution de 0.10 M de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Indice: Le  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  est une base forte et se dissocie pour donner 2 moles d'ions hydroxyde ( $\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{OH}^-$ ).
20. Caractériser chacun des acides suivants comme monoprotique, diprotique, ou triprotique et donnez les réactions correspondantes d'ionisation pour chacun des ions d'hydrogène de chaque acide: (a)  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (b)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (c)  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (d)  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$ .
21. Une solution de 25.0 ml de  $\text{KIO}_3$  a été placée dans un flacon de titration. La solution de 20.0 ml de  $\text{KI}$  et 10.0 ml d'acide sulfurique dilué ont été ajoutés au flacon. L'iode formé a été titré utilisant une solution de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  de concentration  $0.2 \text{ mol.L}^{-1}$  tout en employant l'amidon comme indicateur. Le point final a été atteint quand 24.0 ml de solution de  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  y ont été ajoutés.
  - (a) C'est un exemple d'une titration de substitution (une titration indirecte). D'abord, l'analyte  $\text{IO}_3^-$  est mise à réagir avec l'excès  $\text{I}^-$  pour produire stoechiométriquement la quantité équivalente d' $\text{I}_2$ .  $\text{IO}_3^- + \text{I}^- \rightleftharpoons \text{I}_2$  Non équilibré
  - L'iode ainsi généré est titré avec une solution standard de  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$
  - $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{I}_2 \rightleftharpoons \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{I}^-$  équation non équilibrée



- (b) Quelle était la concentration de la solution originale  $\text{IO}_3^-$ ?
- (c) Quel indicateur est le plus approprié pour cette titration ?
22. Déterminez les degrés d'oxydation de chaque atome dans les espèces suivantes : (a)  $\text{NO}_3^-$  (b)  $\text{CaHAsO}_4$
23. Dire pour chacune des transformations suivantes, s'il s'agit d'une oxydation, d'une réduction ni l'un ni l'autre et démontrez que le changement du degré d'oxydation qui prouve votre point. (a)  $\text{SO}_3^{2-}$  à  $\text{SO}_4^{2-}$  (b)  $\text{Cl}_2$  à  $\text{ClO}_3^-$  (c)  $\text{N}_2\text{O}_4$  à  $\text{NH}_3$  (d)  $\text{NO}$  à  $\text{NO}_3^-$  (e)  $\text{PbO}$  à  $\text{PbCl}_4^{2-}$
24. Considérez la réaction non équilibrée suivante d'oxydation/réduction pour les deux prochaines questions :
- $$\text{Hg}^{2+}(\text{aq}) + \text{N}_2\text{O}_4(\text{aq}) \rightarrow 6 \text{NO}_3^-(\text{aq}) + \text{Hg}_2^{2+}(\text{aq})$$
- (a) Identifiez ce qui est oxydé dans la réaction?
- (b) Identifiez ce qui est réduit dans la réaction?
25. Trouvez le degré d'oxydation de N dans  $\text{NO}_3^-$  et Hg dans  $\text{Hg}_2^{2+}$ .
26. Donnez l'équation équilibrée complète dans un milieu acide pour la réaction de la question 24 ci-dessus.
27. Identifiez le réactif réducteur dans la réaction d'oxydoréduction suivante,
- $$\text{Hg}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cu}(\text{s}) \rightarrow \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{Hg}(\text{l})$$
28. Choisissez les ions spectateurs dans la réaction suivante :
- $$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2(\text{aq}) + 2\text{NaCl}(\text{aq}) \rightarrow \text{PbCl}_2(\text{s}) + 2\text{NaNO}_3(\text{aq})$$
- (a)  $\text{Na}^+(\text{aq})$ ,  $\text{NO}_3^-(\text{aq})$  (b)  $\text{Pb}^{2+}(\text{aq})$ ,  $\text{NO}_3^-(\text{aq})$  (c)  $\text{Na}^+(\text{aq})$ ,  $\text{Cl}^-(\text{aq})$  (d)  $\text{Pb}^{2+}(\text{aq})$ ,  $\text{Cl}^-(\text{aq})$ ,  $\text{Na}^+(\text{aq})$ ,  $\text{NO}_3^-(\text{aq})$  (e)  $\text{Pb}^{2+}(\text{aq})$ ,  $\text{Cl}^-(\text{aq})$ .
29. L'ion de permanganate est transformé en ion manganèse (ii) par l'acide oxalique. Quel est l'agent oxydant ? Quel est l'agent réducteur ? Équilibrez la réaction:  $\text{MnO}_4^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{aq}) \rightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + \text{CO}_2(\text{g})$  (dans un solution aqueuse acide)
30. Équilibrez la réaction suivante qui se produit dans le milieu acide en suivant la méthode d'ion-électron:  $\text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+}$



## XVII. Références

- John R. Taylor, *An Introduction to Error Analysis: The Study of Uncertainties in Physical Measurements*, 2<sup>nd</sup> Edition, University Science Books, (1997)
- Philip R. Bevington and D. Keith Robinson, *Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences*, 2<sup>nd</sup> Edition, WCB/McGraw-Hill, (1992).
- Harris, D.C., *Quantitative Chemical Analysis*, 6<sup>th</sup> Ed., New York: W.H. Freeman and Co., (2002).
- Douglas A. Skoog and Donald M. West, *Fundamentals of Analytical Chemistry*, 3<sup>rd</sup> Edition, Holt, Rinehart and Winston, (1976).
- Henry F. Holtzclaw, Jr., and William R. Robinson, *General Chemistry*, 8<sup>th</sup> Edition, D.C. Heath and Company, (1988).
- Harris, D.C., *Exploring Chemical Analysis*, 2<sup>nd</sup> Ed., New York: W.H. Freeman and Co., (2002).
- Douglas A. Skoog, Donald M. West, James F. Holler and Stanley R. Crouch, *Fundamentals of Analytical Chemistry*, 8<sup>th</sup> Edition, Thomson, Brooks/Cole Publishing Co., (2004).
- Douglas A. Skoog, Donald M. West, James F. Holler and Stanley R. Crouch, *Analytical Chemistry: An Introduction*, 7<sup>th</sup> Edition, Thomson, Brooks/Cole Publishing Co., (2000).
- H.H. Willard, L.L. Merritt, Jr., J.A. Dean, F.A. Settle, Jr., *Instrumental Methods of Analysis*, 7<sup>th</sup> Edition, Wadworth Publishing Company (1988).
- D.C.Harris, *Exploring Chemical Analysis*, W.H.Freeman & Company (1997).
- J.F.Rubinson and K.A.Rubinson, *Contemporary Chemical Analysis*, Prentice Hall (1998).



## XVIII. Auteur principal du Module

Prof. Paul M. Shiundu is an Associate Professor of Analytical Chemistry, at the Department of Chemistry of the University of Nairobi, Kenya. Prof. Shiundu obtained his early childhood education in Kenya. He graduated from the Department of Chemistry, University of Nairobi in 1986 with a First Class B.Sc. Honours degree in Chemistry. He then proceeded to the University of Cambridge, UK for a Certificate of Postgraduate Studies (CPGS) in Natural Science through a Cambridge Commonwealth Scholarship, before joining the Department of Chemistry of the University of British Columbia (UBC), Canada in 1987 for his postgraduate studies on a University of British Columbia Graduate Fellowship (UGF). At the University of Cambridge, Prof. Shiundu's research topic was "Time Resolved Molecular Attachment to Excited Atoms". Prof. Shiundu obtained his PhD in Analytical Chemistry from the University of British Columbia in 1991 and the title of his thesis was "Automated Methods Development in Flow Injection Analysis". Immediately upon graduating with a PhD. from UBC in 1991, Prof. Shiundu proceeded for a 3 year Postdoctoral Research Fellowship at the Field-Flow Fractionation Research Centre (FFFRC), Department of Chemistry of the University of Utah, USA, where he carried out research in the field of separation science methodology, and specifically Field-Flow Fractionation techniques for the separation and characterization of particulate and macromolecular materials of importance to industry. In 2002, Prof. Shiundu won a Fulbright Senior Research Scientist Award that enabled him undertake a 9-month sabbatical leave at the Department of Chemistry and Geochemistry of the Colorado School of Mines, USA and is a Fellow of the Cambridge Commonwealth Trust. Prof. Shiundu is an author of several scientific publications in internationally reputable journals and is also an author of two Distance Learning Modules for Bachelor of Education Science Courses for the University of Nairobi's Bed. Science by Distance Learning Programme.

# **CHIMIE 3 – CHIMIE ANALYTIQUE VOLUMÉTRIQUE**

## **Lectures Obligatoires**

Source: Wikipedia.org

## Table des matières

Chimie analytique .....	4
Description .....	4
Séparation, purification : analyse immédiate .....	4
Classement des analyses chimiques .....	5
Chromatographie.....	6
Définitions .....	7
Étymologie .....	7
Histoire .....	7
Principe .....	8
Exemple : la chromatographie sur papier .....	9
Étapes d'une analyse quantitative .....	10
Grandeurs caractéristiques en analyse chromatographique sur colonne .....	11
Vitesses de déplacement des solutés .....	11
Facteur de capacité .....	12
Élargissement des bandes et efficacité d'une colonne .....	13
Résolution de la colonne .....	14
Méthodes d'optimisation .....	14
Spectrométrie de masse .....	14
Structure d'un spectromètre de masse .....	14
A quoi sert la spectrométrie de masse ? .....	16
La source d'ionisation .....	17
L'ionisation électronique (EI) .....	17
L'ionisation chimique (CI) .....	17
L'ionisation par bombardement d'atomes rapides (FAB) .....	18
L'ionisation par électronébulisation (électrospray) (ESI) .....	18
L'ionisation chimique à pression atmosphérique (APCI) .....	19
La désorption-ionisation laser assistée par matrice (MALDI) .....	19
L'analyseur .....	20
L'analyseur quadripolaire .....	20
Le piège ionique quadripolaire ("trappe d'ions") .....	22
Le temps de vol .....	23

Le FT-ICR .....	24
L'orbitrap .....	26
L'analyseur à secteur magnétique .....	27
Le détecteur .....	28
La spectrométrie de masse en tandem (MS/MS) .....	28
Le triple quadripôle .....	29
$MS^n$ en piège quadripolaire ("trappe d'ions") .....	30
Hybride .....	30
Chromatographie en phase gazeuse .....	31
Historique .....	31
Appareils .....	32
Principe de fonctionnement .....	33
Gaz .....	34
Injecteurs .....	34
Colonne .....	35
Détecteur et enregistreur .....	37
Spectroscopie .....	38

# Chimie analytique

La **chimie analytique** est la partie de la chimie qui concerne l'analyse des produits, c'est-à-dire la reconnaissance et la caractérisation de produits connus ou inconnus. Cela va du suivi de production (vérifier qu'une chaîne fabrique un produit conforme aux spécifications) à l'enquête policière (déterminer la nature d'une trace, la provenance d'une terre, d'une peinture...).

## Description □

Le mot « analyse » comporte le suffixe « -lyse » qui signifie « décomposer » (cf. pyrolyse, hydrolyse, électrolyse). En effet, une des premières préoccupations de la chimie depuis Antoine Lavoisier a été de déterminer les éléments, c'est-à-dire les produits dont sont composés tous les corps. Il a donc fallu trouver des méthodes pour diviser les corps complexes, puis caractériser les corps élémentaires issus de cette décomposition.

Jusqu'au début du XX<sup>e</sup> siècle, la chimie analytique consistait à faire réagir le produit inconnu avec des produits connus pour déterminer sa nature. L'introduction de méthodes quantitatives, en utilisant les concepts de la chimie physique, a marqué un renouvellement de la chimie analytique (par exemple, en 1943, Gaston Charlot mit au point la méthode qui porte son nom<sup>[réf. nécessaire]</sup> pour remplacer les tests classiques au sulfure d'hydrogène). De nos jours, on utilise volontiers des méthodes faisant appel à la physique, qui permettent de déterminer et de quantifier toute une gamme d'éléments en une seule opération.

## Séparation, purification : analyse immédiate □

Avant d'analyser un composé, on en prélève un échantillon, puis on sépare les différents constituants du mélange. Si le mélange est constitué de plusieurs phases, on commence par séparer ces phases. Par exemple, on peut séparer la phase solide de la phase liquide par filtration ou tamisage. La séparation d'un mélange homogène utilise les différences de propriétés physiques entre les constituants. Par exemple, on extrait facilement le sel d'un mélange sel-sable au moyen de l'eau, car le sel est soluble dans l'eau et le sable ne l'est pas. Par contre, la limaille de fer et le sable sont tous deux insolubles dans l'eau : on ne pourra donc pas les séparer par différence de solubilité dans ce liquide. Cependant, seule la limaille de fer est magnétique, on pourra donc la récupérer par triage magnétique. On peut séparer des constituants liquides par distillations successives ou fractionnées. Dans certains cas, des cristallisations successives permettent de séparer les constituants solides.

La chromatographie est la méthode de séparation la plus souvent applicable. Elle a un grand nombre de variantes selon la nature du revêtement de la colonne utilisée pour les analyses et de l'interaction composant-échantillon. Les deux principaux types de chromatographie sont la chromatographie par perméation de gel et la chromatographie par échanges d'ions. La première méthode consiste à séparer les molécules selon leur taille ; dans la seconde méthode, les particules sont séparées selon leur charge. La chromatographie en phase gazeuse sépare les

composants volatils d'un échantillon et la chromatographie liquide/liquide sépare les molécules neutres de petite taille en solution.

La chromatographie permet de purifier un corps ou un constituant avant son dosage ou d'éliminer les composés qui gêneraient son dosage. Il est inutile de purifier un composé avant son analyse dans le cas où la méthode d'analyse n'agit que sur le composé étudié. Par exemple, déterminer le pH (concentration en ions oxonium) du sang avec une électrode de verre ne nécessite pas d'étape de séparation préalable.

L'étalonnage constitue une autre étape préparatoire pour les analyses qualitative et quantitative. La réponse et la sensibilité de l'appareillage mécanique ou électronique au composant recherché doivent être étalonnées en utilisant un composant pur ou un échantillon contenant une quantité connue du composant.

## Classement des analyses chimiques □

La chimie analytique peut être classée de diverses manières. Avant d'aborder les différentes méthodes de l'analyse chimique conventionnelle, on doit en général procéder à un certain nombre d'opérations généralement connues sous le nom d'"Analyse Immédiate". Il s'agit pour l'essentiel de méthodes physiques (surtout) voire chimiques (quand elles sont suffisamment spécifiques) dont le but est de séparer les différentes espèces chimiques présentes dans un échantillon. Le broyage, le tamisage, l'élutriation, la distillation, la cristallisation, la filtration, la centrifugation etc. sont parmi beaucoup d'autres des opérations de l'Analyse Immédiate. Les méthodes chromatographiques et les méthodes analogues (telles les électrophorèses) sont des techniques de séparation extrêmement puissantes et font partie de l'ensemble des techniques propres à l'Analyse Immédiate. L'approche moderne des méthodes dites "non destructives" où l'échantillon est traité comme un tout dont la consommation reste négligeable vis-à-vis de la masse totale de celui-ci, offre évidemment l'économie de l'analyse immédiate, conserve cet échantillon aux fins de contre-analyse si nécessaire, mais se heurte à des difficultés redoutables telles les effets de matrice et les problèmes de l'étalonnage. Il est commode de distinguer dans tout échantillon quel qu'il soit les deux termes suivants :

- ce que l'on cherche à déterminer : l'Analyte,
- tout le reste : la Matrice.

Par essence tout échantillon est donc unique, car il suffit que l'un varie vis-à-vis de l'autre pour que le problème analytique hier connu se transforme en un "nouveau *a priori* inconnu".

Les analyses peuvent donc être classées :

- selon le type : analyse qualitative ou quantitative L'analyse qualitative peut être par méthodes classiques ou instrumentales

L'échantillon est soumis à l'analyse soit pour connaître l'identité de ses constituants soit pour déterminer les teneurs de ses constituants. Si l'on ne sait pas à quel type de matériau

on a affaire, il peut être nécessaire de faire une analyse qualitative avant de faire une analyse quantitative.

- selon la manière de l'exécuter : analyse classique, ou titrage, ou analyse instrumentale

Les techniques d'analyse classique (ou non-instrumentales) utilisent, en général, des réactions quantitatives en phase aqueuse ou des mesures de volume en phase gazeuse. Les instruments utilisés sont simples comme la verrerie graduée (éprouvettes graduées, pipettes graduées...), balances analytiques, pH-mètres... Elles sont, en général destructives. Lorsqu'elles font appel à des solutions aqueuses, on parle de « voie humide ».

Les techniques d'analyse instrumentale, dont les différentes spectrométries, utilisent un appareillage qui permet les déterminations se basant sur des propriétés physiques des analytes. Ces analyses sont exécutées soit sur l'échantillon tel quel (elle est alors non-destructive), soit sur des solides préparés, soit sur des solutions des échantillons.

- selon le produit cible : analyse minérale ou organique

L'analyse minérale s'applique au produit non-organique mais aussi aux minéraux contenus dans des produits organiques comme par exemple le plomb dans l'essence.

- selon la quantité d'échantillons utilisée : macro ou microanalyse.

Selon la technique utilisée, cette quantité peut-être de l'ordre de quelques grammes ou des fractions de milligramme. Des techniques de microanalyse ont surtout été développées en analyse qualitative (réactions sur des gouttes de solution).

- selon la conservation postérieure de l'échantillon : analyse destructive ou non destructive.

En général, l'analyse classique est destructive, et l'analyse instrumentale ne l'est pas toujours.

- selon l'automatisme : analyse manuelle ou automatique

L'analyse automatique est beaucoup utilisée dans l'industrie pour suivre et orienter les paramètres d'un procédé, par exemple la teneur en monoxyde de carbone d'un gaz de combustion, la qualité du produit ou la qualité des rejets environnementaux. Elle est aussi appliquée dans les laboratoires qui reçoivent de nombreux échantillons de même type : suivi des paramètres de la qualité des eaux par exemple.

## Chromatographie

La *chromatographie* est une technique d'analyse qualitative et quantitative de la chimie analytique dans laquelle l'échantillon contenant une ou plusieurs espèces est entraîné par un

courant de phase mobile (liquide, gaz ou fluide supercritique) le long d'une phase stationnaire (papier, gélatine, silice, polymère, silice greffée etc). Chaque espèce se déplace à une vitesse propre dépendant de ses caractéristiques et de celles des deux phases.

La chromatographie est aussi utilisée dans les laboratoires d'analyses médicales par exemple pour évaluer la quantité de vitamines dans le sang. Elle est aussi très utilisée dans le domaine sportif pour savoir si un athlète s'est dopé. La chromatographie est également utilisée pour analyser les substances (poudres, liquides...) prélevées sur une scène de crime dans le cadre d'investigations en police scientifique.

La chromatographie *analytique* est utilisée pour identifier ou doser les composés chimiques d'un mélange et apprécier leur concentration.

La chromatographie *préparative* est utilisée pour purifier assez de produit pour d'autres utilisations. Son but est d'obtenir de la substance ; c'est pourquoi, à toute échelle, elle implique de collecter des fractions.

## Définitions □

**Chromatographie** : méthode physique de séparation basée sur les différences d'affinités des substances à analyser à l'égard de deux phases, l'une stationnaire ou fixe, l'autre mobile. Selon la technique chromatographique mise en jeu, la séparation des composants entraînés par la phase mobile, résulte soit de leur adsorption et de leur désorption successives sur la phase stationnaire, soit de leur solubilité différente dans chaque phase.

**Phase stationnaire** : phase fixe soit sur la surface intérieure d'une colonne soit sur une surface plane.

**Phase mobile** : phase qui se déplace à travers la phase stationnaire, en entraînant les analytes. La phase mobile ne doit pas interagir avec la phase stationnaire mais uniquement avec les analytes.

**Chromatogramme** : graphique d'une fonction de la concentration en analyte en fonction du temps (ou du volume) d'élution.

## Étymologie □

Le mot chromatographie vient du grec ancien *Khrôma* qui signifie "couleur" et *Graphein* qui signifie "écrire"

## Histoire □

Le botaniste russe Mikhail Tswett (1872-1919) fut, en 1906, le premier à utiliser le terme *chromatographie*.

À partir de 1903, Tswett utilisa des colonnes d'adsorption pour séparer des pigments de plantes. On spécula donc l'étymologie du mot « chromatographie » à partir du grec *chrôma*- pour couleur et donc pigment. Toutefois, Tswett ne donna jamais cette explication; mais *tswett* est le mot russe pour « couleur ».

En 1952, Martin et Synge reçurent le prix Nobel de chimie pour leur invention de la chromatographie de partage.<sup>[1]</sup>

## Principe □

La chromatographie repose sur l'entraînement d'un échantillon dissous par une phase mobile à travers une phase stationnaire. Celle-ci retient plus ou moins fortement les substances contenues dans l'échantillon dilué selon l'intensité des forces d'interactions de faible énergie (comme les forces de Van der Waals, les liaisons hydrogène, etc.) réalisées entre les différentes espèces moléculaires et la phase stationnaire.

Les différents composants de l'échantillon ont généralement une vitesse caractéristique qui permet de les séparer, voire de les identifier. Cette vitesse de séparation est fortement dépendante de la nature de la phase mobile et de la phase stationnaire.

Souvent, l'échantillon est analysé par comparaison avec des substances déjà connues dans l'échantillon ou par comparaison avec les résultats de l'analyse d'une solution-étalon (solution commerciale contenant des substances connues, à des concentrations bien connues). Ces substances servent de références et permettent d'identifier ou de doser chaque espèce par comparaison des vitesses de séparation (et éventuellement d'autres renseignements donnés par la détection). Il s'agit de chromatographie *analytique*.

Dans d'autres cas, on se contente de séparer les fractions, de les récolter pour les identifier par d'autres techniques: c'est la chromatographie *préparative*.

Il existe de nombreux types de chromatographie ; on peut notamment les classer selon la nature de la phase mobile :

- la chromatographie sur couche mince (CCM ou TLC en anglais) ;
- la chromatographie en phase gazeuse (CPG ou GC en anglais) également appelée CPV (chromatographie en phase vapeur) ;
- la chromatographie en phase liquide (CPL ou LC en anglais) ;
- la chromatographie en phase liquide à haute performance (CLHP ou HPLC en anglais) ;
- la chromatographie en phase supercritique (CPS ou SFC en anglais).

On peut aussi les nommer selon les interactions développées par la phase stationnaire :

- la chromatographie d'adsorption/d'affinité ;
- la chromatographie de partage ;
- la chromatographie à échange d'ions ;
- la chromatographie chirale (qui est, soit de la CPG, soit de la CPL) ;

- la chromatographie d'exclusion stérique (CES ou SEC en anglais) ;

Ou selon le support de la phase stationnaire :

- la chromatographie sur colonne (regroupant notamment HPLC et CPG) : la phase stationnaire est dans un tube étroit et la phase mobile progresse par gravité ou différence de pression ;
- la chromatographie planaire<sup>[2]</sup> (qui recouvre CCM et chromatographie sur papier) : la phase stationnaire est sur la surface d'un support plat (CCM) ou dans une feuille de cellulose poreuse (chromatographie papier) et la phase mobile se déplace par capillarité ou par gravité.

Enfin, un nouveau type de chromatographie commence à trouver des applications : la chromatographie à 2 dimensions.

## Exemple : la chromatographie sur papier □

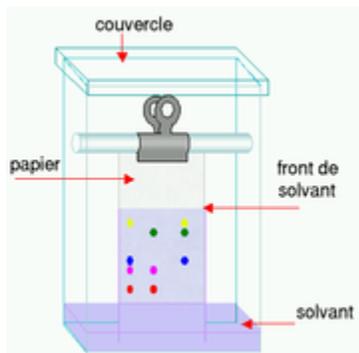


schéma d'une chromatographie sur papier



Résultat d'une chromatographie de base sur papier filtre. Fait avec des feuilles d'épinard

La chromatographie sur papier est une technique de chromatographie en phase liquide. Pour effectuer une telle séparation, une petite quantité de la ou des solutions à analyser est déposée sur le bord d'une bande de papier de chromatographie. Cet échantillon est adsorbé par le papier ; ce qui signifie que les molécules interagissent avec ce dernier et qu'elles auront tendance à rester au même endroit.

Le papier est ensuite trempé dans un solvant (éluant) comme un mélange eau/éthanol et placé

dans un récipient fermé. Pendant que le solvant (éluant) monte le long du papier par capillarité, il rencontre l'échantillon et l'entraîne.

Les différentes substances constituant l'échantillon migrent à différentes vitesses selon qu'elles interagissent plus ou moins fortement avec le papier.

La chromatographie sur papier demande un certain temps (généralement plusieurs heures). Une fois l'opération terminée, généralement quand le front de solvant (éluant) est presque arrivé en haut du papier, le papier est retiré de la cuve et on laisse évaporer le solvant. Le résultat est appelé *chromatogramme*.

Le chromatogramme est utilisé pour comparaison avec d'autres analyses effectuées sur des substances connues et prises dans des conditions identiques, pour identifier les substances de l'échantillon. Les substances peuvent être identifiées en calculant la valeur  $R_f$  qui peut être comparée à celles se trouvant dans les tables. Cette valeur est calculée de la façon suivante :  $R_f = (\text{distance parcourue par l'échantillon}) / (\text{distance parcourue par le solvant})$

Il y a plusieurs façons d'identifier les endroits où se trouvent les produits ainsi séparés :

1. les produits sont colorés, il n'y a rien de spécial à faire.
2. les produits sont fluorescents, on peut les identifier sous une lampe ultraviolette.
3. sinon, il faut utiliser un révélateur qui réagira chimiquement avec les produits (en les détruisant) et dont le résultat sera coloré.

Pour séparer des mélanges complexes de substances similaires, il peut être utile d'employer la chromatographie à deux dimensions. Celle-ci s'effectue en deux étapes entre lesquelles on change de solvant et on tourne le papier de  $90^\circ$ . Les interactions développées par le nouveau solvant seront différentes, ce qui a la séparation dans cette deuxième dimension et permettra une meilleure séparation globale.

La chromatographie sur papier peut aussi constituer une technique micro-préparative : pour récupérer les produits ainsi séparés, les portions du papier où ils se situent sont découpées et redissoutes ensuite. Les quantités récupérables sont de l'ordre du milligramme ou moins.

## Étapes d'une analyse quantitative □

Cette section est vide, pas assez détaillée ou incomplète. Votre aide est la bienvenue !

1. Choix de la méthode
  - Analytes à étudier : nature et nombre
  - Nombre d'analyses
  - Exactitude recherchée
2. Échantillonnage
3. Préparation de l'échantillon
  - Mise en solution
  - Extraction des analytes de l'échantillon

- Concentration
- Rendement de l'extraction
- 4. Éliminer les interférences
  - Effet de matrice
  - Purification de l'extrait
- 5. Analyse chromatographique
  - Directe
  - Après traitement (méthylation, silylation...)
  - Étalonnage
  - Linéarité
- 6. Calcul des résultats
  - Exactitude
  - Evaluation d'incertitude

## Grandeurs caractéristiques en analyse chromatographique sur colonne □

### Vitesses de déplacement des solutés □

Le **pouvoir séparateur** d'une colonne est fonction des vitesses relatives d'élution. Ces vitesses sont donc fonction du coefficient de distribution des solutés entre les 2 phases :

$$A_{stationnaire} \longleftrightarrow A_{mobile}$$

**Coefficient de distribution :**

$$K = \frac{C_S}{C_M}$$

où  $C_S$  est la concentration du soluté en phase stationnaire et  $C_M$  la concentration du soluté en phase mobile.

**Temps de rétention  $t_R$  :** 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.

**Temps mort  $t_M$  :** temps nécessaire pour qu'une espèce non retenue par la phase stationnaire traverse la colonne.

**Vitesse linéaire moyenne de déplacement du soluté :**

$$\bar{v} = \frac{L}{t_R}$$

où  $L$  est la longueur de la colonne.

**Vitesse linéaire moyenne de la phase mobile :**

$$\bar{u} = \frac{L}{t_M}$$

Relation entre vitesse de déplacement et coefficient de distribution :

$$\bar{v} = \frac{\bar{u}}{1 + K \frac{V_S}{V_M}}$$

où  $V_S$  et  $V_M$  sont les volumes de solutés respectivement dans la phase stationnaire et mobile (aussi appelé *volume mort*), or ces volumes sont proportionnels aux volumes des 2 phases respectivement, ils peuvent donc être estimés si on connaît la structure géométrique de la colonne.

**Temps réduit  $t'_R$  :**

$$t'_R = t_R - t_M$$

**Volume réduit  $V'_R$  :**

$$V'_R = V_R - V_M$$

**Débit  $D$  :**

$$D = \frac{V_M}{t_M} = \frac{V_R}{t_R}$$

Certains paramètres qui affectent les vitesses relatives des analytes peuvent être modifiés :

- Vitesse linéaire de la phase mobile  $\bar{u}$
- Coefficient de diffusion dans la phase mobile
- Coefficient de diffusion dans la phase stationnaire
- Facteur de capacité  $k'$
- Diamètre des particules support
- Epaisseur de la couche liquide sur la phase stationnaire

**Facteur de capacité  $k'$**

**Facteur de capacité  $k'$  :** paramètre expérimental important permettant de décrire la vitesse de progression des solutés dans les colonnes. C'est le rapport des quantités d'un analyte présentes à l'équilibre dans les 2 volumes de phase stationnaire et mobile adjacentes. Le facteur de capacité dépend de la température (CPG), du remplissage de la colonne (CPG), de la composition de la phase mobile et stationnaire (HPLC)...

$$k' = \frac{t'_R}{t_M}$$

- $k' < 1$  : élution trop rapide
- $1 < k' < 5$  : élution optimale
- $5 < k'$  : élution trop lente

**Facteur de sélectivité  $\alpha$**  : rapport du coefficient de distribution du soluté qui est retenu le plus sur le coefficient de distribution du soluté qui est retenu le moins. Le facteur de sélectivité de deux analytes permet d'estimer à quel point la colonne peut les séparer. Il est donc utilisé pour calculer le pouvoir séparateur d'une colonne.  $\alpha > 1$  toujours.

$$\alpha = \frac{K_B}{K_A} = \frac{k'_B}{k'_A} = \frac{t'_R(B)}{t'_R(A)} = \frac{V'_B}{V'_A}$$

### Élargissement des bandes et efficacité d'une colonne □

L'**efficacité** d'une colonne dépend du degré d'élargissement du pic qui se produit à mesure que l'analyte parcourt la colonne. Cet élargissement dépend du temps de séjour de l'analyte dans les 2 phases :

- $t_R$  grand : pics larges ;
- $t_R$  petit : pics fins.

L'**efficacité** d'une colonne s'évalue à partir de l'un ou l'autre de ces deux termes :

- $H$  = hauteur équivalente à un plateau théorique
- $N$  = nombre de plateaux théoriques

L'efficacité augmente quand  $N$  augmente ou quand  $H$  diminue à  $L$  constante.  $\sigma$  est la variance,  $\omega$  est la largeur de la base du pic,  $\delta$  la largeur du pic à mi-hauteur :

$$N = \frac{L}{H} \text{ et } H = \frac{\sigma^2}{L}$$

$$N = 16 \left( \frac{t_R}{\omega} \right)^2 \text{ ou } N = 5,54 \left( \frac{t_R}{\delta} \right)^2$$

L'importance des effets cinétiques sur l'efficacité de la colonne dépend essentiellement de la durée de contact entre la phase mobile et la phase stationnaire, dépendant elle-même de la vitesse d'écoulement de la phase mobile. L'élargissement des pics est minimisé en réduisant la granulométrie du matériau de remplissage et le diamètre de la colonne. En effet la phase stationnaire est granulée et le solvant occupe le volume des interstices, ce volume est appelé volume mort de solvant.  $H$  augmente avec ce volume et diminue avec le diamètre de la colonne.

## Résolution de la colonne □

La résolution  $R_S$  d'une colonne est la mesure quantitative de son aptitude à séparer deux analytes A et B :

$$R_S = 2 \frac{t_R(B) - t_R(A)}{\omega_B + \omega_A}$$

- Si  $R_S > 1,5$  : séparation complète de A et B
- Si  $R_S \approx 1,0$  : séparation incomplète de A et B
- Si  $R_S < 0,75$  : analytes A et B mal séparés

*Remarque* : une résolution de 1,5 correspond à un recouvrement des pics de 1%.

Lien entre résolution et nombre de plateaux théoriques :

$$R_S = \frac{1}{4} \sqrt[2]{N} (1 - \alpha) \frac{k'}{1 - k'}$$

Cette relation permet de remarquer que la résolution  $R_S$  d'une colonne est proportionnelle à la racine carrée de sa longueur car le nombre de pics théoriques  $N$  est proportionnel à la longueur  $L$  de la colonne. Avec une phase stationnaire donnée on peut améliorer la résolution de la colonne en augmentant le nombre de plateaux théoriques donc en augmentant la longueur de la colonne. Mais ceci augmente la durée de l'analyse, un compromis est donc nécessaire.

## Méthodes d'optimisation □

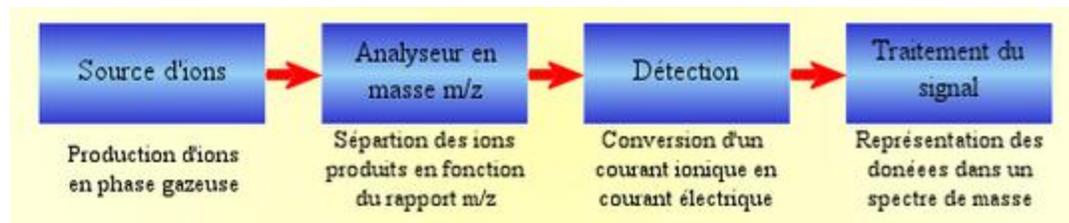
- Modification de la hauteur équivalent à un plateau théorique (diamètre colonne, granulométrie...)
- Modification du facteur de capacité (composition phase mobile, température, solvant...)
- Modification du facteur de sélectivité (composition phase mobile, température colonne, composition phase stationnaire, effets chimiques (complexes...))

# Spectrométrie de masse

La **spectrométrie de masse** (mass spectrometry ou MS) est une technique physique d'analyse permettant de détecter et d'identifier des molécules d'intérêt par mesure de leur masse, et de caractériser leur structure chimique.

Son principe réside dans la séparation en phase gazeuse de molécules chargées (ions) en fonction de leur rapport masse/charge ( $m/z$ ). La spectrométrie de masse est utilisée dans pratiquement tous les domaines scientifiques : physique, astrophysique, chimie en phase gazeuse, chimie organique, dosages, biologie, médecine...

## Structure d'un spectromètre de masse □



## Structure d'un spectromètre de masse

Le spectromètre de masse, initialement conçu par le britannique Joseph John Thomson, comporte une source d'ionisation suivie d'un ou plusieurs analyseurs qui séparent les ions produits selon leur rapport  $m/z$ , d'un détecteur qui compte les ions et amplifie le signal, et enfin d'un système informatique pour traiter le signal. Le résultat obtenu est un spectre de masse représentant les rapports  $m/z$  (ou  $m/q$ ,  $q$  représentant la charge) des ions détectés selon l'axe des abscisses et l'abondance relative de ces ions selon l'axe de ordonnées.

Le spectromètre de masse se compose donc de quatre parties :

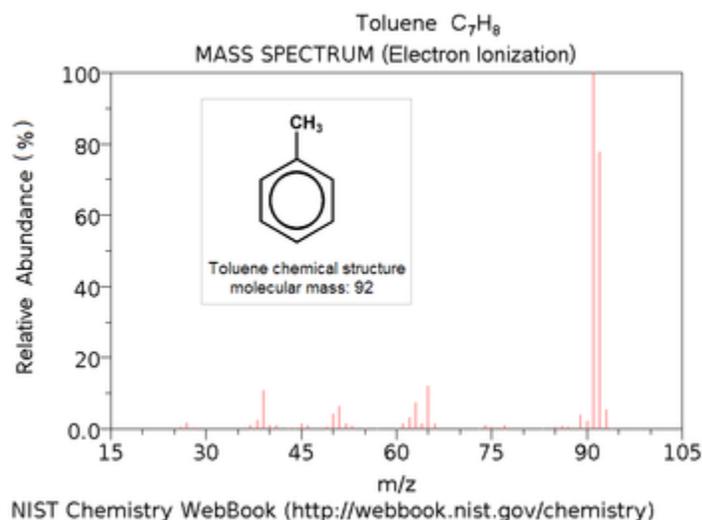
- *Le système d'introduction de l'échantillon* : l'échantillon peut être introduit directement dans la source, sous forme gazeuse, liquide (infusion directe) ou solide (canne d'introduction directe, dépôt sur plaque MALDI, ...) ou encore par l'association à une méthode séparative (chromatographie en phase liquide, chromatographie en phase gazeuse, électrophorèse capillaire, ...).
- *La source d'ionisation* : elle consiste à vaporiser les molécules et à les ioniser. Une source d'ionisation peut être utilisée soit en mode positif pour étudier les ions positifs, soit en mode négatif pour étudier les ions négatifs. Plusieurs types de sources existent et sont utilisés en fonction du résultat recherché et des molécules analysées.
  - L'ionisation électronique (EI), l'ionisation chimique (CI) et la désorption-ionisation chimique (DCI)
  - Le bombardement par atomes rapides (FAB), atomes métastables (MAB) ou ions (SIMS, LSIMS)
  - Le couplage plasma inductif (ICP)
  - L'ionisation chimique à pression atmosphérique (APCI) et la photoionisation à pression atmosphérique (APPI)
  - L'électronébulisation ou électrospray (ESI)
  - La désorption-ionisation laser assistée par matrice (MALDI), activée par une surface (SELDI) ou sur silicium (DIOS)
  - L'ionisation-désorption par interaction avec espèces métastables (DART)
- *L'analyseur* : il sépare les ions en fonction de leur rapport masse/charge ( $m/z$ ). Il existe des analyseurs basse résolution : le quadripôle ou quadrupôle (Q), le piège à ions 3D (IT) ou linéaire (LIT), et des analyseurs haute résolution, permettant de mesurer la masse exacte des analytes : le secteur magnétique couplé à un secteur électrique, le temps de vol (TOF), la résonance cyclotronique ionique à transformée de Fourier (FTICR) et l'Orbitrap. Ces analyseurs peuvent

être couplés entre eux pour réaliser des expériences de spectrométrie de masse en tandem (MS/MS). En général, un premier analyseur sépare les ions, une cellule de collision permet de fragmenter les ions, et un second analyseur sépare les ions fragments. Certains analyseurs, comme les pièges à ions ou le FT-ICR, constituent plusieurs analyseurs en un et permettent de fragmenter les ions et d'analyser les fragments directement.

- *Le détecteur et système de traitement* : le détecteur transforme les ions en signal électrique. Plus les ions sont nombreux, plus le courant est important. De plus, le détecteur amplifie le signal obtenu pour qu'il puisse être traité informatiquement.

## A quoi sert la spectrométrie de masse ? □

- *Identification* :
  - Suivant



Spectre du toluène en banque de spectres par ionisation électronique

le type d'ionisation utilisé, un spectre de masse peut être caractéristique d'une molécule. Ainsi en le comparant avec des banques de spectres, il est possible d'identifier la molécule.

- Lors de l'utilisation d'un analyseur haute résolution (TOF, secteur magnétique, FTICR, Orbitrap), la spectrométrie de masse permet de mesurer avec précision la masse mono-isotopique d'un ion et d'en déduire sa formule brute.
- *Analyse structurale* :
  - La parité de la masse mesurée est fonction de la parité du nombre d'atomes d'azote que possède une molécule (règle de l'azote).
  - Chaque atome possède un ou plusieurs isotopes qui sont de masses différentes par définition. Ainsi, la proportion de chaque isotope observé sur un spectre de masse,

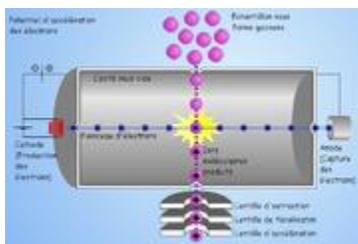
c'est-à-dire le massif isotopique, est caractéristique de la présence de certains atomes et de leur nombre dans l'ion mesuré (en particulier les éléments Cl, et Br, qui présentent des isotopes M et M+2 en quantité notable).

- Les ions peuvent se fragmenter dans un spectromètre de masse : dans la source d'ionisation, dans l'analyseur ou dans une cellule de collision. Comme les fragmentations respectent des lois précises de chimie en phase gazeuse, l'étude de ces fragments permet de déterminer la structure des ions.
- **Quantification :**
  - Un spectromètre de masse est un détecteur universel et très sensible. Sa gamme linéaire va de 3 à 7 ordres de grandeur, d'où la possibilité d'obtenir une quantification fiable sur un domaine large.
- **Imagerie :**
  - L'analyse point par point d'une surface par spectrométrie de masse avec ionisation adéquate (MALDI, SIMS, DESI) permet de générer des images ioniques, représentant la répartition de chaque ion issu de cette surface. Cette technique d'imagerie est très utilisée pour la recherche de biomarqueurs (identification dans une coupe de tissu de composés spécifiques d'une région définie).

## La source d'ionisation □

Les ionisations EI et CI, qui nécessitent un certain niveau de vide, sont préférentiellement utilisées en couplage avec la chromatographie en phase gazeuse (la CI fonctionnant à partir d'une source EI). En revanche, les deux sources à pression atmosphérique (électrospray et APCI) dites à "ionisation douce", sont principalement utilisées en couplage avec la chromatographie en phase liquide.

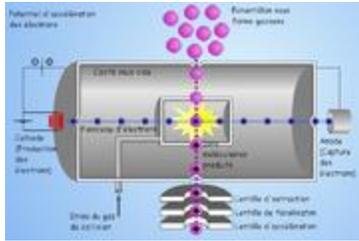
### L'ionisation électronique (EI) □



Source d'ionisation électronique

Des électrons émis par un filament rencontrent les molécules qui entrent dans la source : lors de la rencontre, si l'énergie cinétique des électrons est suffisante, un électron est arraché de la molécule  $M$ , la transformant en un ion radical  $M^{+o}$ . Celui-ci peut ensuite se fragmenter suivant son énergie interne. L'EI conduit ainsi à un spectre assez fourni, avec de nombreux fragments, très riche en informations structurales.

### L'ionisation chimique (CI) □



### Source d'ionisation chimique

En plus du dispositif EI ci-dessus, un gaz réactif est introduit dans la source et ionisé par impact électronique. S'ensuit une série de réactions qui donne naissance à des ions pouvant réagir avec les molécules d'analyte arrivant dans la source. Ce type de réactions ions-molécules produit principalement (en mode positif) des ions  $[MH]^+$ , et  $[M+\text{adduit}+H]^+$ , permettant ainsi d'accéder à la masse moléculaire de l'analyte.

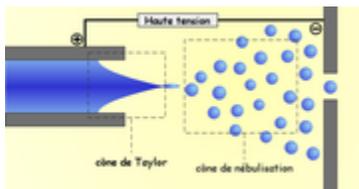
Le méthane, l'isobutane et l'ammoniac sont parmi les gaz d'ionisation chimique les plus utilisés.

### L'ionisation par bombardement d'atomes rapides (FAB) □

Elle permet d'analyser des molécules non vaporisables sous vide (grosses molécules biologiques). L'ionisation est effectuée par expulsion en phase vapeur des ions contenus dans un échantillon liquide suite à un bombardement d'atomes rapides (Ar ou Xe). Les molécules ainsi ionisées n'ont pas beaucoup d'énergie interne, la fragmentation est donc faible mais l'ion moléculaire est facilement reconnaissable et la masse moléculaire est facile à déterminer. L'échantillon est mélangé en solution à une matrice liquide non volatile (glycérol, thioglycérine, alcool m-nitrobenzylrique). Un faisceau à haute énergie (de l'ordre de 4 à 10 keV) d'atomes neutres (Ar ou Xe) est envoyé sur l'échantillon et la matrice dans la chambre de collision causant ainsi les phénomènes de désorption et d'ionisation. Les ions préexistants en solution sont expulsés en phase gazeuse et accélérés vers l'analyseur.

### L'ionisation par électroébulisition (électrospray) (ESI) □

Article détaillé : Ionisation par électroébulisition (ESI).



### Source d'ionisation par électrospray

Son principe est le suivant : à pression atmosphérique, les gouttelettes de solutés sont formées à l'extrémité d'un fin capillaire porté à un potentiel élevé. Le champ électrique intense leur confère une densité de charge importante. Sous l'effet de ce champ et grâce à l'assistance éventuelle d'un courant d'air co-axial, l'effluent liquide est transformé en nuage de fines gouttelettes (spray) chargées suivant le mode d'ionisation. Sous l'effet d'un second courant d'air chauffé, les gouttelettes s'évaporent progressivement. Leur densité de charge devenant trop importante, les gouttelettes explosent en libérant des microgouttelettes constituées de molécules protonées ou déprotonées de l'analyte, porteuses d'un nombre de charges variable.

Les ions ainsi formés sont ensuite guidés à l'aide de potentiels électriques appliqués sur deux cônes d'échantillonnage successifs faisant office de barrières avec les parties en aval maintenues sous un vide poussé ( $<10^{-5}$  Torr). Durant ce parcours à pression élevée, les ions subissent de multiples collisions avec les molécules de gaz et de solvant, ce qui complète leur désolvatation. En faisant varier les potentiels électriques appliqués dans la source il est possible de provoquer des fragmentations plus ou moins importantes.

L'avantage de cette méthode d'ionisation comme pour l'APCI est l'obtention d'ions multichargés, pour les macromolécules, polymères. Elle permet d'autre part de générer une ionisation "douce" : des ions moléculaires sont formés en majorité.

## L'ionisation chimique à pression atmosphérique (APCI) □

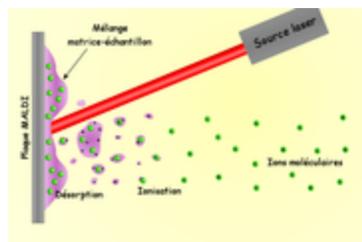
Article détaillé : Ionisation chimique à pression atmosphérique (APCI).

Les échantillons liquides sont directement introduits dans un nébuliseur pneumatique. Sous l'effet d'un jet d'air ou d'azote, le liquide est transformé en fin brouillard. Un chauffage assure la désolvatation des composés. Ces derniers sont ensuite ionisés chimiquement à pression atmosphérique : en général, la phase mobile vaporisée joue le rôle de gaz d'ionisation et les électrons sont obtenus à partir de décharges d'électrode couronne. L'ionisation des composés est très favorisée lors de ces techniques car la fréquence des collisions est élevée à pression atmosphérique.

L'APCI est une technique analogue à l'ionisation chimique (CI), elle fait appel à des réactions ions-molécules en phase gazeuse, mais à pression atmosphérique et conduit essentiellement à la formation d'ions  $[MH]^+$  ou  $[M-H]^-$ .

## La désorption-ionisation laser assistée par matrice (MALDI) □

Article détaillé : Désorption-ionisation laser assistée par matrice.



## Source d'ionisation MALDI

Un faisceau laser pulsé est utilisé, généralement dans le domaine des ultraviolets, pour désorber et ioniser un mélange matrice/échantillon cocrystallisé sur une surface métallique, la cible.

Les molécules de matrice absorbent l'énergie transmise par le laser sous forme de photons UV, s'excitent et s'ionisent. L'énergie absorbée par la matrice provoque sa dissociation et son passage en phase gazeuse. Les molécules de matrice ionisées transfèrent leur charge à l'échantillon.

L'expansion de la matrice entraîne l'échantillon au sein de la phase gazeuse dense où il va finir de s'ioniser.

L'ionisation de l'échantillon a donc lieu soit dans la phase solide avant la désorption, soit par transfert de charge lors de collisions avec la matrice excitée après désorption. Elle conduit à la formation d'ions monochargés et multichargés de type  $[M+nH]^{n+}$ , avec une nette prépondérance pour les monochargés.

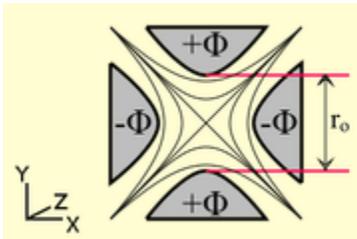
## L'analyseur

Les analyseurs se différencient par leur principe de mesure du rapport  $m/z$  des ions, qui est :

- la dispersion des ions, fondée sur leur moment ou leur énergie cinétique (instruments à secteur magnétique ou électrique)
- la séparation dans le temps, fondée sur la vitesse des ions (TOF)
- la transmission des ions traversant un champ électrodynamique (quadripôle)
- le mouvement périodique dans un champ magnétique ou électrodynamique (pièges ou trappes à ions)

## L'analyseur quadripolaire

Un quadripôle (ou quadrupôle) est constitué de quatre électrodes parallèles de section hyperbolique ou cylindrique. Les électrodes opposées distantes de  $2r_0$  sont reliées entre elles et soumises au même potentiel.



Coupe d'un quadripôle

Les électrodes adjacentes sont portées à des potentiels de même valeur, mais opposés de sorte que l'écart de potentiel soit égal à  $\phi_0$ .

Ce potentiel  $\phi_0$  résulte de la combinaison de tensions, l'une continue (U) l'autre alternative (V) de haute fréquence  $f$  :  $\phi_0 = U - V \cdot \cos(2\pi ft)$

En appliquant cette différence de potentiel entre chaque paire d'électrodes, il se crée un champ électrique quadripolaire. Un point de coordonnées (x,y,z) situé dans le champ électrique sera

$$\phi = \phi_0 \cdot \frac{x^2 - y^2}{r_0^2}$$

alors soumis au potentiel :

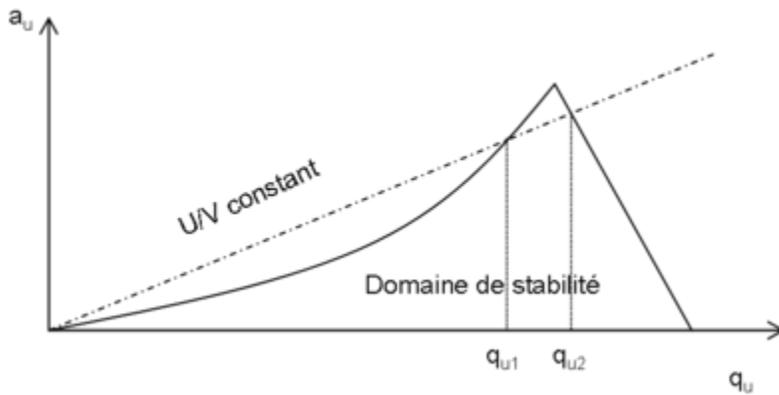


Diagramme de stabilité d'un ion dans un quadripôle

La trajectoire d'un ion pénétrant dans le quadripôle sera donc uniforme selon l'axe z et décrite par les équations de Mathieu selon les deux autres axes. Il est possible de définir en fonction des valeurs U et V des zones de stabilité telles que les coordonnées x et y de l'ion restent strictement inférieures à  $r_0$ . L'une d'entre elles est exploitée en spectrométrie de masse (voir figure) (Les ions qui se trouvent dans cette zone auront donc une trajectoire stable dans le quadripôle et seront détectés). En gardant constant le rapport U/V, on obtient une droite de fonctionnement de l'analyseur. Un balayage de U avec U/V constant permet l'observation successive de tous les ions dont la zone de stabilité est coupée par la droite de fonctionnement. La résolution entre ces ions est d'autant plus grande que la pente de la droite est élevée.

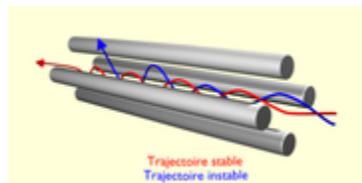
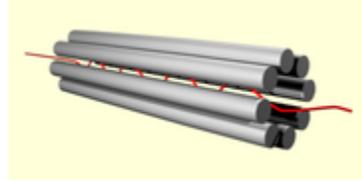


Schéma de la trajectoire stable d'un ion traversant le quadripôle

En l'absence de tension continue, tous les ions de rapports  $m/z$  supérieurs à celui fixé par la valeur de  $V$  appliquée auront une trajectoire stable ( $x$  et  $y < r_0$ ), le quadripôle est alors dit transparent et sert de focalisateur d'ions.

Les principaux avantages du spectromètre quadripolaire résident dans sa souplesse d'utilisation, sa résolution unitaire sur toute sa gamme de masse, sa vitesse de balayage satisfaisante, ainsi que son adaptabilité à différentes interfaces permettant le couplage avec la chromatographie gazeuse ou liquide.

### **L'analyseur octopolaire** □



Analyseur octopolaire

Identique à l'analyseur quadripolaire mais avec 8 électrodes, cet analyseur sert uniquement à la focalisation des ions.

### **Le piège ionique quadripolaire ("trappe d'ions")** □

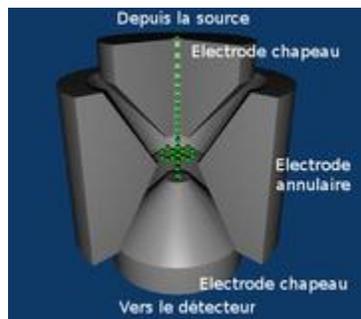


Schéma de la trajectoire des ions dans un piège ionique (en vert)

C'est un piège ionique où la préparation, l'analyse et la détection des ions s'effectuent dans un même espace, suivant des séquences temporelles successives.

Le piège est constitué de trois électrodes à section hyperbolique : une électrode annulaire encadrée par deux électrodes-chapeaux (d'entrée et de sortie) qui forment les calottes supérieure et inférieure du dispositif. Une tension en radiofréquence  $V \cdot \cos(2\pi ft)$  combinée ou non à une tension continue  $U$  est appliquée entre l'électrode centrale et les deux électrodes calottes.<sup>[1]</sup>

Le champ résultant est alors tridimensionnel.

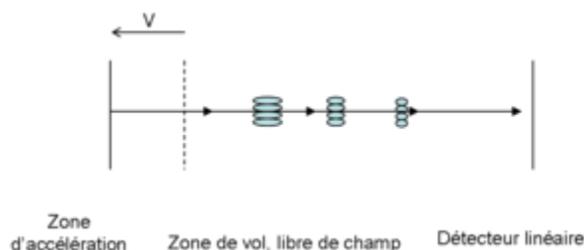
Les domaines de stabilité des ions sont à nouveau déterminés par les équations de Mathieu. Celui

exploité est défini tel que lorsque les ions en sortent, leur trajectoire radiale reste stable contrairement à celle selon l'axe des  $z$ . Un balayage de l'amplitude de la radiofréquence  $V$  entraînera donc l'expulsion des ions piégés selon cet axe, vers le détecteur.<sup>[2] [3]</sup> Les trajectoires stables des ions, au sein du champ quadripolaire résultant sont tridimensionnelles, en forme de huit.

## Le temps de vol □

Article détaillé : Spectromètre de masse à temps de vol.

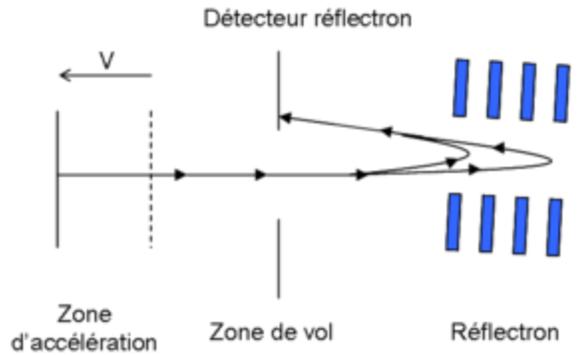
L'analyseur à temps de vol consiste à mesurer le temps que met un ion, accéléré préalablement par une tension, à parcourir une distance donnée. Le rapport masse sur charge est directement mesurable à partir du temps de vol.



Trajectoire d'un ion dans l'analyseur à temps de vol en mode linéaire

Un analyseur à temps de vol se compose d'une zone d'accélération où est appliquée la tension accélératrice, et d'une zone appelée tube de vol, libre de champ. Les ions accélérés pénètrent dans le tube de vol libre de tout champ. La séparation des ions ne va donc dépendre que de la vitesse acquise lors de la phase d'accélération. Les ions de rapport  $m/z$  le plus petit parviendront au détecteur les premiers. Pour chaque groupe d'ions de même rapport  $m/z$ , un signal est enregistré au niveau du détecteur sous la forme d'une fonction temps/intensité.

Ce mode de détection comporte cependant certaines limitations en termes de résolution : ainsi deux ions identiques, de même vitesse initiale, mais localisés à deux points différents, entreront dans le tube de vol à des vitesses et des temps différents. Celui le plus loin du détecteur à l'origine sera accéléré plus longtemps et aura donc un temps de vol plus court, d'où une dispersion en temps et en énergie. Le mode réflectron permet de pallier ce phénomène.



Trajectoire d'un ion dans l'analyseur à temps de vol en mode réflectron

En mode réflectron, un miroir électrostatique impose un champ électrique de direction opposée à celle du champ accélérateur initial, et donc du mouvement des ions. Ces derniers voient ainsi leur trajectoire modifiée : ils pénètrent dans le réflectron et en ressortent avec une vitesse longitudinale de sens opposé à leur vitesse initiale. Les ions les plus énergétiques arrivent les premiers au niveau du réflectron et vont y pénétrer plus profondément, ils seront donc réfléchis dans un temps plus long. De cette façon, tous les ions de même rapport  $m/z$  se trouvent focalisés sur un même plan, le détecteur du réflectron étant placé sur le plan de focalisation de ces ions. En outre, le réflectron permet d'allonger la distance de vol sans pour autant augmenter la taille de l'analyseur : les ions mettent plus de temps pour atteindre le détecteur, et réduisent aussi leur dispersion en temps, la résolution s'en trouve donc grandement améliorée.

## Le FT-ICR

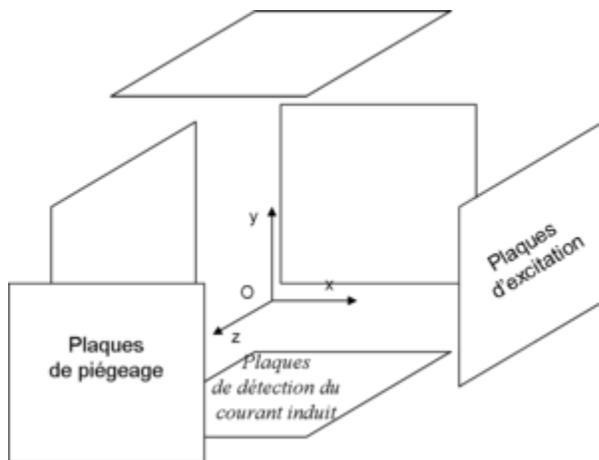
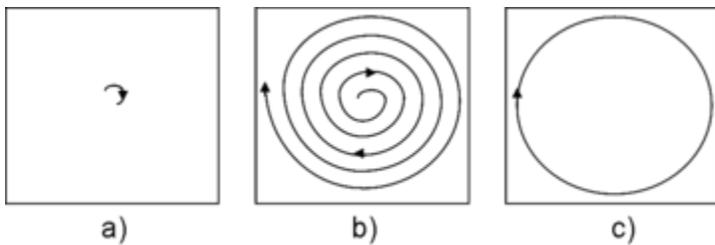


Schéma d'une cellule cubique ICR

L'analyseur à résonance cyclotronique d'ion se compose d'une cellule ICR (de configuration cubique par exemple) qui comporte notamment six plaques sous tension, isolées les unes des autres.

L'application d'un champ magnétostatique  $B$  suivant l'axe  $z$  soumet les ions à la force de Lorentz  $F = e z v \wedge B$ . Leur mouvement dans le plan  $(xy)$  est alors « cyclotronique », c'est-à-dire circulaire uniforme de fréquence  $f = eB/(2\pi.m/z)$ . Les ions sont par ailleurs confinés suivant l'axe  $z$  par un champ électrostatique imposé par les deux plaques parallèles au plan  $(Oxy)$ , résultant de l'application d'une tension faible.

Une fois piégés dans la cellule, les ions ont donc la même trajectoire mais pas la même position à un instant déterminé (a).



Etapes de la spectrométrie de masse ICR : a) ions avant excitation, b) Excitation des ions jusqu'à atteindre une certaine orbite, c) mouvement cohérent des ions de même  $m/z$  créant le courant induit

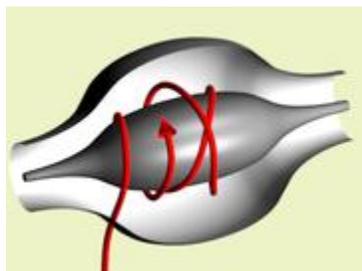
Il convient donc de donner aux ions de même  $m/z$  un mouvement d'ensemble en les mettant en phase, par résonance cyclotronique. Pour cela, les ions  $m/z$  sont excités par un champ alternatif de fréquence correspondant à leur fréquence cyclotron : pour exciter tous les ions d'une certaine gamme de  $m/z$ , une tension contenant toutes les fréquences cyclotron correspondantes est imposée. Les ions sont alors accélérés, mis en phase et voient le rayon de leur orbite augmenter (b).

Le courant induit par le mouvement cohérent des ions de même  $m/z$  sera mesuré sur les plaques de détection (c) : ce sera une sinusoïde amorti de fréquence cyclotronique. Le courant induit total mesuré sera donc la somme de sinusoïdes amorties des fréquences cyclotroniques correspondant aux ions de  $m/z$  excités par résonance. La fréquence cyclotron étant proportionnelle à  $1/(m/z)$ , l'inverse de la transformée de Fourier du courant obtenu permet d'aboutir au spectre de masse en  $m/z$ .

Cet analyseur a l'une des meilleures résolutions qui soient ( $R_s > 100\,000$ ), dès lors le spectre MS a une plus grande capacité de pics, ce qui maximise la quantité d'informations pour l'analyse de mélanges complexes. Cependant, la largeur des pics étant proportionnelle à  $(m/z)^2$ , la résolution est meilleure aux  $m/z$  inférieures à 5000 Th. L'excellente précision du FT-ICR sur la mesure de

masse (5-10 ppm) lève ou diminue les ambiguïtés sur l'identification des composés. La gamme de masse dépend de la valeur du champ magnétique, elle s'étend jusqu'à 27000 Da pour un champ de 7 T. En revanche, la gamme dynamique est assez restreinte, avec 2-3 décades, car cet analyseur par confinement souffre du même défaut que le piège quadripolaire, la coexistence possible d'un nombre limité d'ions. Dès lors, les pics très minoritaires dans le spectre de masse présenteront une mesure de masse moins précise. Le FT-ICR permet l'analyse en MS/MS dans la cellule même, avec possibilités variées d'activation des ions et donc de fragmentations sélectives.

## L'orbitrap □



Trajectoire des ions dans un orbitrap (en rouge)

L'orbitrap se compose d'une électrode creuse, à l'intérieur de laquelle est placée coaxialement une électrode en forme de fuseau. La forme particulière de ces deux électrodes permet l'imposition d'un champ électrostatique quadro-logarithmique avec la tension :

$$U(r, z) = \frac{k}{2} \cdot \left( z^2 - \frac{r^2}{2} \right) + \frac{k}{2} \cdot Rm^2 \cdot \ln\left(\frac{r}{Rm}\right) + C$$

avec  $Rm$  rayon caractéristique de l'électrode centrale,  $k$  courbure du champ, et  $C$  une constante. Le champ est en particulier quadripolaire suivant l'axe  $z$  des électrodes. Les ions sont injectés tangentiellement à l'électrode centrale et piégés autour d'elle par la force électrostatique qui compense les forces centrifuges. Le mouvement des ions se décompose alors ainsi : un mouvement circulaire autour de l'électrode centrale dans le plan  $(xy)$  et un mouvement oscillatoire de va-et-vient selon l'axe  $z$ .<sup>[4]</sup> En particulier, les ions d'un  $m/z$  donné seront sur la même trajectoire circulaire qui oscille axialement avec une fréquence  $f$ .  $f$  est indépendante de la vitesse ou de l'énergie des ions et s'exprime comme  $1/2\pi\sqrt{(km/z)}$ . De la même façon que pour le FT-ICR, le courant induit par ces oscillations permet par une transformée de Fourier d'accéder aux  $m/z$ .

La précision des mesures de  $m/z$  est particulièrement bonne (1-2 ppm) et la résolution (jusqu'à 100 000) rivalise avec celle du FT-ICR, d'autant qu'étant proportionnelle à  $1/\sqrt{(m/z)}$ , elle diminue moins vite avec le rapport  $m/z$  que dans le cas du FT-ICR. La gamme dynamique est satisfaisante (> 3 décades).<sup>[5]</sup> L'orbitrap est principalement utilisée en spectrométrie de masse en tandem, associée à un piège linéaire.

## L'analyseur à secteur magnétique □

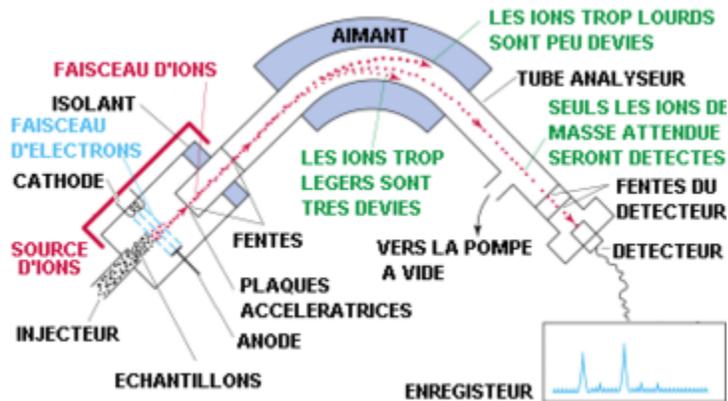


Schéma de la structure d'un spectromètre de masse : exemple d'un spectromètre de masse à secteur magnétique associé à une source d'ionisation d'impact électronique

L'ion est éjecté dans un milieu dans lequel règne un champ magnétique uniforme perpendiculaire au plan de la trajectoire. Du fait de la force de Lorentz, la trajectoire se courbe, et le point d'impact de l'ion (donc sa déviation) permet de connaître sa masse à partir de la charge.

En effet, soit  $\vec{B}$  le champ magnétique (dirigeant  $\vec{Oz}$ ) de coordonnées  $\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ B \end{pmatrix}$  et  $\vec{v}_0$  la vitesse initiale orthogonale à  $\vec{B}$ , elle dirige  $\vec{Ox}$ .

$$q\vec{v} \wedge \vec{B} = \begin{pmatrix} qBy \\ -qBx \\ 0 \end{pmatrix}$$

On a alors:

D'où, en écrivant la relation fondamentale de la dynamique :  $\begin{cases} m\ddot{x} = qBy \\ m\ddot{y} = -qBx \end{cases}$

$$\text{Soit: } \begin{cases} \ddot{x} - \omega_0 \dot{y} = 0 \\ \ddot{y} + \omega_0 \dot{x} = 0 \end{cases} \text{ où } \omega_0 = \frac{qB}{m}$$

$$\text{Posons } \tilde{V} = \dot{x} + iy$$

$$\text{On a alors } \dot{\tilde{V}} + i\omega_0 \tilde{V} = 0$$

En résolvant,  $\tilde{V}(t) = v_0 e^{-i\omega_0 t} = v_0 \cos(\omega_0 t) - v_0 i \sin(\omega_0 t)$ .

Et donc:  $\begin{cases} \dot{x}(t) = v_0 \cos(\omega_0 t) \\ \dot{y}(t) = -v_0 \sin(\omega_0 t) \end{cases} \begin{cases} x(t) = \frac{v_0}{\omega_0} \sin(\omega_0 t) \\ y(t) = \frac{v_0}{\omega_0} \cos(\omega_0 t) - \frac{mv_0}{qB} \end{cases}$  (à l'aide des conditions initiales).

Il s'agit bien de l'équation paramétrique d'un cercle de rayon  $R_c = \frac{mv_0}{|qB|}$ .

Le spectromètre mesure ensuite les distances d'impact lorsque la particule a effectué un demi-cercle. La distance au point d'origine correspond au diamètre donc au double du rayon donné par la dernière formule. La charge de la particule permet donc d'en déduire sa masse.

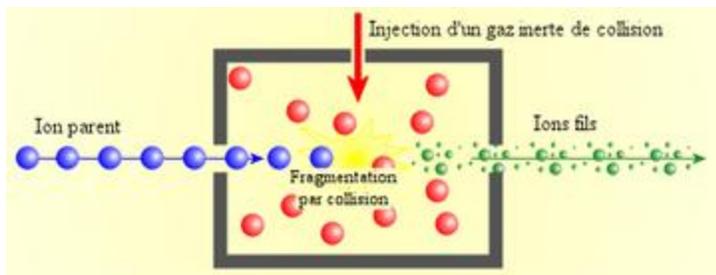
## Le détecteur □

Comme les analyseurs et les sources, il existe différents types de détecteurs. Ils sont tous basés sur des principes physiques différents, mais leur rôle reste le même, compter les ions. C'est une partie placée sous vide ( $10^{-5}$  -  $10^{-7}$  Torr).

- Les *plaques photographiques* sont le détecteur historique. La plaque est enduite d'une émulsion de bromure d'argent, son noircissement donne une valeur relative de l'intensité du flux (quantité d'ions). Cette technique est très peu sensible.
- Le *cylindre de Faraday* a pour principe le suivant : le transfert de charge de l'ion est détecté sur une surface conductrice, puis le signal est amplifié. Cette technique est précise mais peu sensible, avec une certaine lenteur de mesure et un bruit de fond important.
- Le *multiplicateur d'électrons* est le détecteur le plus courant. Le signal est amplifié par la formation d'électrons secondaires à l'aide de tubes en verre dopés au plomb (dynode). Il possède une bonne sensibilité, avec une amplification forte mais il est moins précis que le cylindre de Faraday. Il a en outre une durée de vie limitée. La galette de microcanaux, autre détecteur, peut être considérée comme assemblage de multiplicateurs d'électrons.
- Le *multiplicateur de photons* est dérivé du multiplicateur d'électrons : le signal est amplifié par la formation d'électrons secondaires à l'aide de tubes en verre dopés au plomb (dynode). Ceux-ci sont accélérés vers un écran phosphorescent où ils sont convertis en photons. Ces photons sont ensuite détectés par le photomultiplicateur. Il présente une bonne sensibilité, avec amplification forte mais le balayage est moins rapide qu'avec un multiplicateur d'électrons.

## La spectrométrie de masse en tandem (MS/MS) □

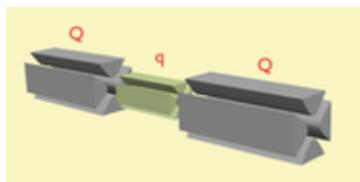
Voir aussi : Séquençage par spectrométrie de masse



La spectrométrie de masse en tandem consiste à sélectionner un ion par une première spectrométrie de masse, à le fragmenter, puis à effectuer une deuxième spectrométrie de masse sur les fragments ainsi générés.

Elle peut être réalisée à l'aide de nombreux appareils combinant des secteurs magnétiques, électriques, quadripolaires ou des temps de vol, mais également au sein d'un même analyseur dans le cas d'une trappe d'ions.

### Le triple quadripôle □



Structure d'un triple quadripôle

Un triple quadripôle résulte de l'association de deux analyseurs quadripolaires en série, séparés par une cellule de collision souvent constituée d'un quadripôle plus court. Cette combinaison de quadripôles permet de travailler en MS simple ou en tandem. Pour réaliser une acquisition en MS, il suffit de n'appliquer qu'une tension alternative à l'un des analyseurs pour le rendre "transparent" comme la cellule de collision, celle-ci ne contenant alors pas de gaz.

Lors d'une acquisition en MS/MS, la cellule de collision est remplie d'un gaz inerte (argon par exemple) sous une pression relativement élevée ( $10^{-2}$  torr). L'énergie cinétique de l'ion sélectionné est convertie lors de ses collisions successives en énergie interne. La dissociation de l'ion se réalisera lorsque son énergie interne sera devenue supérieure à l'énergie d'activation nécessaire à la fragmentation. Cette technique de dissociation activée par collision (CAD) peut être amplifiée en augmentant l'énergie cinétique des ions sélectionnées par application d'une différence de potentiel entre la source et la cellule de collision.

L'analyse MS/MS peut être menée selon quatre modes différents selon l'information recherchée : le mode descendant est le plus utilisé pour obtenir des informations structurales, les deux modes (ascendant et perte de neutre) sont d'un usage plus restreint et permettent de mettre en évidence

des ions ayant des particularités communes. Le quatrième mode (Multiple Reaction Monitoring ou MRM), dérivé du mode descendant, est voué à la quantification.

- en *mode descendant*, l'ion à étudier est sélectionné en focalisant le premier analyseur sur son rapport  $m/z$ . Les fragments formés dans la cellule de collision sont séparés par le deuxième analyseur et analysés. Le spectre obtenu présente à la fois l'ion précurseur (ou ion parent) et ses ions fragments (ou ions produits).
- en *mode ascendant*, le premier analyseur balaie une gamme de masse tandis que le deuxième est focalisé sur un seul rapport  $m/z$ . Tous les ions générés en source et capables de donner un fragment de même rapport  $m/z$  seront donc ainsi détectés.
- en *mode perte de neutre*, les deux analyseurs balaient une gamme de masse simultanément et avec un décalage de masse constant. Le spectre établi présentera alors tous les ions parents capables de se fragmenter en générant un neutre de masse égale au décalage imposé.
- en *mode MRM*, l'ion parent à étudier est sélectionné par le premier analyseur et fragmenté dans la cellule de collision, comme en mode descendant. En revanche, le second analyseur est focalisé sur l'ion produit. Ce mode de fonctionnement présente une double sélectivité, au niveau des sélections de l'ion parent et de l'ion produit. En outre les deux analyseurs étant fixées à des tensions constantes, la sensibilité de détection est améliorée par rapport à d'autres modes de balayage, faisant de la MRM un mode de choix pour la quantification.

## ***MS<sup>n</sup>* en piège quadripolaire ("trappe d'ions")** □

Au sein d'un piège quadripolaire ("trappe d'ions"), l'analyse en tandem se réalise dans un premier temps par sélection d'ions dont la valeur  $m/z$  est choisie. Ces ions piégés vont ensuite se fragmenter par collision (acquisition d'énergie interne, excitation vibrationnelle) à l'aide d'une tension RF (radiofréquence) correspondant à leur fréquence de résonance, et les ions produits formés sont à leur tour piégés. Une éjection sélective en masse des ions produits (fragments) peut alors être réalisée en vue de leur analyse.

L'obtention d'ions de générations supérieures est possible par simple renouvellement du processus (sélection d'un ion produit, fragmentation, sélection d'un ion produit de 2<sup>e</sup> génération, fragmentation, etc...). Cette séquence est appelée *MS<sup>n</sup>*, n étant le nombre de générations d'ions. Ainsi la *MS<sup>2</sup>* est la MS-MS et ainsi de suite...

## **Hybride** □

Associer plusieurs types d'analyseur dans un spectromètre de masse en tandem permet de combiner les points forts des deux types d'analyseurs.

- Quadripôle/temps de vol :

Ces appareils appelés Q-TOF sont constitués d'un double quadripôle (1<sup>er</sup> analyseur + cellule de collision) et d'un analyseur à temps de vol comme second analyseur. Le quadripôle procure ainsi une grande efficacité au processus MS/MS, tandis que le TOF apporte son excellente sensibilité, sa grande rapidité d'analyse et ses résolution et précision en masse bien meilleure sur les ions produits, par rapport à une configuration triple quadripôle. Cependant ces instruments sont limités par la faible gamme dynamique du TOF.

- Quadripôle/trappe d'ions :

Cette combinaison permet d'éviter les problèmes de charge d'espace associés à la trappe d'ions. La trappe apporte une meilleure sensibilité et une vitesse d'analyse plus rapide. En outre, par rapport à une trappe simple, cette combinaison autorise tous les modes d'acquisition MS/MS du triple quadripôle (perte de neutre et mode ascendant).

- Trappe/temps de vol :

L'association d'une trappe d'ions et d'un TOF permet d'accéder à une analyse structurale très poussée par MS<sup>n</sup> grâce à la trappe, mais présente aussi une grande précision en masse sur les ions précurseurs et produits pour détermination des formules brutes, complétant ainsi l'identification. Cet appareil hybride est ainsi principalement dédié à l'identification et à l'analyse structurale.

- Trappe/FT-ICR ou Trappe/Orbitrap :

Le but de ce genre de couplage est d'obtenir une précision en masse et une résolution, qui soient encore meilleures qu'avec un TOF comme deuxième analyseur, et permettent l'établissement de formules brutes sans ambiguïtés et donc une identification facilitée. Ces appareils représentent cependant un investissement bien supérieur, comparés à un trappe/temps de vol.

## Chromatographie en phase gazeuse

La **chromatographie en phase gazeuse (CPG)** est, comme toutes les techniques de chromatographie, une technique qui permet de séparer des molécules d'un mélange éventuellement très complexe de nature très diverses. Elle s'applique principalement aux composés gazeux ou susceptibles d'être vaporisés par chauffage sans décomposition. Elle est de plus en plus utilisée dans les principaux domaines de la chimie.

Le mélange à analyser est vaporisé à l'entrée d'une *colonne*, qui renferme une substance active solide ou liquide appelée *phase stationnaire*, puis il est transporté à travers celle-ci à l'aide d'un *gaz porteur* (ou *gaz vecteur*). Les différentes molécules du mélange vont se séparer et sortir de la colonne les unes après les autres après un certain laps de temps qui est fonction de l'affinité de la phase stationnaire avec ces molécules.

### Historique □

En 1952, A.J.P Martin et A.T. James annoncèrent la naissance de la chromatographie en phase gazeuse. Cette technique a vécu son âge d'or entre 1955 et 1960, avec l'invention des *colonnes capillaires* par M.J.E. Golay (1957), du détecteur à ionisation à argon (1958), suivi du détecteur à ionisation de flamme (1958) et du détecteur à capture d'électrons (1960). Dès les années 1960, les progrès se sont orientés sur l'instrumentation et ont permis de rendre viables toutes ces inventions. De la fin des années 1970 à la fin des années 1980, d'énormes recherches ont été entreprises pour permettre l'analyse de toutes les familles de composés chimiques, grâce notamment au développement de nouveaux injecteurs et des colonnes capillaires.

Compte tenu de ses nombreuses applications dans tous les domaines des sciences, la chromatographie de grande efficacité est considérée comme une évolution majeure du XXe siècle dans le domaine de la chimie analytique.

## Appareils □



Equipement de chromatographie en phase gazeuse avec passeur d'échantillons robotisé

Les appareils de chromatographie gazeuse sont appelés **chromatographes**. Ils sont principalement composés:

- d'un **four** (type chaleur tournante) qui permet une programmation de température ajustable de 20 °C (-100 °C pour certains systèmes) à 450 °C et qui est également équipé d'un système de refroidissement rapide;
- d'un **système d'injection**, qui va permettre d'introduire et de rendre volatil l'échantillon à analyser. L'injection peut se faire d'une manière manuelle ou automatique à l'aide d'un échantillonneur;
- d'une **colonne** (*capillaire ou remplie*), sur laquelle les différentes molécules de l'échantillon injecté vont se séparer suivant leurs affinités avec la phase stationnaire;
- d'un **système de détection**, qui va permettre de mesurer le signal émis par les différentes molécules et de pouvoir les identifier. Pour l'enregistrement du signal émis par le détecteur, des logiciels sur PC remplacent avantageusement les enregistreurs analogiques sur papier;

- d'un **système de détendeur-régulateur** pour les gaz utilisés (hélium, hydrogène, azote et air comprimé). Sur les chromatographes modernes, on trouve des systèmes électroniques pour la régulation des gaz qui sont également purifiés par des cartouches filtrantes.

Il existe des chromatographes de différentes tailles. Cela va du portable (env. 10 kg) conçu pour les analyses *sur le terrain*, à ceux utilisés dans la purification des gaz rares. C'est ainsi qu'Air Liquide a conçu et fabriqué un chromatographe de grande taille pour la purification du krypton et du xénon.

Pour compléter les analyses, les chromatographes sont souvent couplés à d'autres instruments analytiques, notamment pour la spectrométrie de masse et la spectroscopie infra-rouge.



Équipement de chromatographie en phase gazeuse avec détection olfactive

En parfumerie, le nez humain est aussi utilisé, en tant que détecteur extrêmement sensible à certaines molécules odorantes. Pour cela, une partie du flux gazeux en sortie de colonne est refroidi et humidifié avant d'être dirigé vers un cône nasal qui permet à l'opérateur de percevoir l'odeur du ou des composés séparés. Cet équipement est appelé GC-olfactomètre ou GCO.

## Principe de fonctionnement □

L'échantillon (un liquide volatil) est d'abord introduit en tête de colonne par l'intermédiaire d'une microseringue qui va traverser une pastille en caoutchouc, appelée *septum*, pour se retrouver dans une petite chambre en amont de la colonne appelée *injecteur*. L'injecteur est traversé par le *gaz porteur* et porté à une température appropriée à la volatilité de l'échantillon. Les quantités injectées peuvent varier de 0.2 à 5.0 µl.

Ensuite, une fois rendus volatils, les différents composés de l'échantillon vont être emportés par le *gaz porteur* (ou gaz vecteur) à travers la colonne et se séparer les uns des autres en fonction de leur affinité avec la *phase stationnaire*. La phase stationnaire peut être un liquide non (ou peu) volatil (chromatographie gaz-liquide) ou un solide adsorbant (chromatographie gaz-solide). Dans les deux cas, la phase stationnaire va provoquer un phénomène de ***réétention chromatographique*** avec les différents composés (appelés ***solutés***). Plus le composé a d'affinité avec la phase stationnaire, plus il mettra de temps à sortir de la colonne. La grandeur expérimentale brute est appelée ***temps de rétention***. C'est le temps qui s'écoule entre l'injection de l'échantillon et l'apparition du signal maximum du soluté au détecteur. Pour favoriser le transport de tous les composés à travers la colonne (***élution***), il faut déterminer la bonne température du four. En général, la température doit être supérieure à la température d'ébullition des composés. On peut travailler en isotherme, c'est-à-dire avec une température fixe durant toute l'analyse ou avec un programme de température qui varie.

A la sortie de la colonne, les composés rencontrent un élément essentiel qui est appelé *détecteur*. Cet élément évalue en continu la quantité de chacun des constituants séparés au sein du gaz porteur grâce à la mesure de différentes propriétés physiques du mélange gazeux. Le détecteur envoie un signal électronique vers un enregistreur (sorte d'imprimante) qui dessinera les courbes de chaque pic en fonction de leur intensité (courbe de type Gaussienne). L'ensemble des pics est appelé *chromatogramme*. Actuellement et de plus en plus, les logiciels remplacent avantageusement les enregistreurs papiers pour l'interprétation des signaux envoyés par les détecteurs.

## **Gaz** □

Le *gaz porteur* (ou gaz vecteur), est la phase mobile, dynamique de la chromatographie en phase gazeuse. C'est dans son flux que l'on injecte le mélange à analyser, et c'est lui qui le véhicule jusqu'au détecteur à travers toute la colonne.

Dans la plupart des cas, il doit être inerte vis-à-vis des *solutés* et de la *phase stationnaire*. Il y a donc quatre types de gaz utilisés : hélium, hydrogène, azote et argon. Ils peuvent être fournis soit par des cylindres de gaz ou produits par des générateurs (cas de l'Hydrogène et de l'Azote). Ces gaz vecteurs se doivent d'être purs, exempts d'eau, d'oxygène et d'hydrocarbures légers pour éviter toutes réactions avec les solutés et la phase stationnaire. C'est pourquoi des filtres spécifiques sont apposés à l'entrée du chromatographe.

La principale propriété des gaz vecteurs est leur insolubilité dans les liquides. Leur signal électrique n'apparaîtra pas sur le chromatogramme.

## **Injecteurs** □

L'**injecteur** est logé dans un bloc métallique dont la température est régulée afin d'assurer une bonne homogénéité thermique du système. L'échantillon va être introduit, à travers une pastille auto-obturante appelée *septum*, par l'intermédiaire d'une microseringue. L'échantillon sera vaporisé et les solutés traverseront l'injecteur à travers un tube en verre (parfois métallique) appelé *liner* (ou *insert*), grâce au gaz porteur, jusqu'à la tête de la colonne. L'intérêt du *liner* est de retenir les constituants non volatils de l'échantillon, impropres par nature à la chromatographie.

Il existe deux types d'injecteurs. Ceux pour les **colonnes remplies** (peu nombreux actuellement) et ceux pour les **colonnes capillaires** (le plus fréquent ...). Le principe reste le même, c'est juste une question de conception de la chambre de vaporisation ainsi que le raccordement à la colonne qui change.

Dans le cas des colonnes capillaires, 3 modes d'injections peuvent se présenter:

- **injection avec division** (*split*): l'échantillon est vaporisé et mélangé dans le gaz porteur, puis le mélange est divisé en deux parties. La plus petite partie arrive sur la colonne alors que la plus importante est évacuée. On l'appelle la *fuite*. Le *ratio* de la division se règle sur la machine. Ce mode d'injection permet d'injecter de petites quantités d'échantillons concentrés sans devoir les diluer au préalable. Dilution qui est parfois impossible pour certains produits (huiles essentielles, produits pétroliers...) car le solvant masquerait la détection des composés les plus volatils. Par contre, il est souvent nécessaire d'utiliser des températures d'injections élevées qui pourraient conduire à la dégradation de certains solutés.
- **injection sans division** (*splitless*) : l'échantillon est vaporisé et mélangé dans le gaz porteur, mais le mélange n'est pas divisé en deux parties. Il reste quelques secondes dans le liner avant d'être transféré sur la colonne (env. 95% du produit). Le 5% restant est évacué par l'ouverture de la vanne de fuite. Cette méthode est utilisée quand l'échantillon à analyser est très dilué et éventuellement très sale (contenant des résidus non-volatils). Elle permet également d'analyser les composés très volatils (plus volatils que le solvant de dilution) en les concentrant sur la tête de la colonne qui sera plus froide que l'injecteur.
- **injection dans la colonne** (*on-column*) : il n'y a pas d'étape de vaporisation. L'échantillon est directement mélangé au gaz vecteur et injecté à froid sur la colonne. Cette méthode nécessite une seringue et un injecteur spécifique (sans septum et sans chauffage). Les avantages sont de pouvoir injecter l'échantillon sous forme liquide sans provoquer de vaporisation sélective dans l'aiguille (plus de précision sur le volume d'injection) et à une température la plus basse possible (celle de la colonne) pour éviter la dégradation des *composés thermolabiles*. Les effets indésirables du septum (traces de polymères emportés par le gaz porteur) sont également éliminés. Par contre, des inconvénients comme l'accumulation de composés non volatils dans la colonne peuvent se présenter et la fiabilité de cette technique n'est pas toujours au rendez-vous.

## Colonne □



Vue de l'intérieur du four avec la colonne chromatographique

La colonne est placée dans un four pour maintenir une température suffisante afin de garder les solutés en phase gazeuse pendant l'analyse.

La colonne est constituée d'un tube plus ou moins long (qui peut être en silice, acier inoxydable...) garni d'un support solide inerte (comme par exemple un zéolite) et en particules assez fines. Ce support est imprégné chimiquement d'un produit appelé phase stationnaire dont l'affinité avec les composants du produit à analyser est la plus grande. En injectant un échantillon à l'entrée de la colonne, le produit est vaporisé par chauffage et la différence d'affinité des composants envers la phase stationnaire permet de retenir plus ou moins longtemps certains composants vis-à-vis des autres. Le gaz porteur va véhiculer ces composants vers la sortie.

Il existe deux types de colonne : **remplie** (maximum 2 mètres) et **capillaire** (de 15 à 100 mètres). La différence entre celles-ci est due au type de phase stationnaire qui y est contenu : pour les colonnes remplies, ce sont des grains de silice sur lesquels repose un film liquide alors que pour les colonnes capillaires le film est directement déposé sur les parois de la colonne. Le film peut être simplement déposé ou greffé. S'il est nécessaire d'atteindre des températures élevées, on optera pour la greffe, question de stabilité.

En général, la perte de charge est assez grande entre l'entrée et la sortie de la colonne, aussi une certaine pression est appliquée pour que le gaz porteur puisse acheminer les différents composants vers la sortie.

Si l'échantillon à analyser est un mélange de gaz (oxygène, azote, méthane, éthane...), afin de retarder la progression de ces constituants dans la colonne, celle-ci est réfrigérée à l'extrême, on la met dans de l'azote liquide qui bout à -196 °C.

## Détecteur et enregistreur □

À la sortie de cette colonne, un détecteur très sensible est placé, par exemple :

- Un TCD : détecteur électrique, basé sur le principe du pont de Wheatstone : le passage des composants va faire varier la tension, cette variation est due à la différence de conductibilité de chaque composant ;
- Un FID : détecteur à ionisation de flamme : une tension de l'ordre de la centaine de volts est maintenue entre la buse de la flamme et une électrode entourant cette dernière. Lorsque les molécules traversent la flamme, elles sont ionisées ce qui provoque entre les électrodes un courant électrique qui est ensuite amplifié.
- Un ECD : détecteur à absorption électronique : des électrons sont émis, en général par une source radioactive (rayonnement bêta), et traversent le gaz ; lorsqu'un électron rencontre une molécule de gaz, il peut être capturé, ce qui fait varier l'intensité du courant d'électrons, cette intensité étant mesurée en continu.
- Un NPD : détecteur thermoionique
- Un MS : spectromètre de masse, utilisant principalement l'impact électronique ou l'ionisation chimique comme modes d'ionisation.

À l'heure actuelle, il existe des détecteurs ultra sensibles permettant de détecter quelques ppm (parties par million) d'un composant. On enregistre cette variation sur l'enregistreur en fonction du temps de sortie du pic, dit temps de rétention. Les appareils actuels sont couplés avec un ordinateur. La réponse du détecteur est enregistrée dans un fichier stocké sur le disque dur et affichée simultanément en temps réel sur l'écran de l'ordinateur. Cet enregistrement constitue le chromatogramme.

La nature des composants est donnée par le temps au bout duquel apparaît le pic (temps de rétention). Pour mettre en relation le temps et la nature chimique, on se sert d'un échantillon de référence. À la sortie, le chromatogramme va fournir une série de pics plus ou moins séparés, plus ou moins grands et plus ou moins larges. La surface d'un pic est, suivant la méthode de détection, proportionnelle à la quantité de produit représentée par ce pic. En mesurant la surface de chaque pic et en la rapportant à la surface totale de tous les pics, on détermine le pourcentage de chacun des composants contenus dans le mélange analysé (méthode de mesure par normalisation). Au début, en 1955, ce calcul se faisait à la main (soit à l'aide d'un planimètre, soit par découpage du pic suivi de la pesée du papier découpé. Dans les des années 1970 cette mesure se faisait de manière automatique par des intégrateurs mécaniques puis électroniques. Actuellement, l'analyse du chromatogramme (détermination des temps de rétention et de la surface des pics) se fait à partir du fichier enregistré par un programme informatique dédié.

Il existe trois sortes de chromatographes :

- Chromatographe industriel,

- Chromatographe à colonne,
- Chromatographe capillaire.

Le premier est utilisé pour la purification des produits, le deuxième utilise un produit (phase stationnaire) imprégné ou greffé sur un support solide inerte à forte capillarité, et dans le dernier, la phase stationnaire est fixée directement sur la surface interne du tube capillaire creux, dont le diamètre interne est de l'ordre du demi ou quart de millimètre.

NB: Un petit renseignement pour les fumeurs. Nous avons analysé la fumée de cigarette blonde et après comptage, celle-ci contient plus de 300 composants différents dont la plupart sous forme benzénique, naphthénique et aromatique, et produits à très longues chaînes hautement cancérogènes.

Dès 1962, cette technique d'analyse est utilisée couramment dans l'industrie pétrolière. En effet, pour avoir des résultats rapides lors des forages, il est indispensable d'avoir une méthode d'analyse qui donne presque instantanément et automatiquement des résultats fiables. Depuis, cette technique s'est développée et s'étend aujourd'hui à tous les domaines: chimie, biologie, astronomie, pharmacie, industrie des matières plastiques etc.

Cette technique peut par exemple permettre d'analyser des polymères (caoutchouc et plastiques). Un morceau de polymère est pyrolysé, c'est-à-dire soumis à une chaleur intense qui le dégrade et le transforme en plusieurs gaz (hydrocarbures) ; le polymère peut être mis sur un support métallique (ferromagnétique) chauffé par induction, l'abolition des propriétés magnétiques à une certaine température (point de Curie) permet d'obtenir une température reproductible, atteinte très rapidement. Les gaz produits sont séparés par chromatographie en phase gazeuse, en sortie de capillaire est placé un détecteur ; par exemple, une flamme qui devient plus lumineuse lorsqu'une molécule de gaz sort, puisque le gaz est inflammable (la variation de luminosité est enregistrée par une diode photoréceptrice) ; ou bien encore le gaz est soumis à un bombardement d'électrons, le passage d'une molécule provoque une absorption du jet d'électrons (on enregistre en continu l'intensité du flux d'électron traversant le gaz). Si l'on trace l'intensité du signal (intensité lumineuse ou intensité du courant d'électrons) en fonction du temps, on obtient une série de pics, chaque pic représentant le passage d'une sorte de molécules. Chaque polymère va donner une série de pics (un motif) qui lui est propre et qui est en quelque sorte sa « signature ».

La chromatographie de type gaz-liquide, largement utilisée de nos jours par rapport à celle de type gaz-solide, se fonde sur le partage du soluté entre une phase mobile gazeuse et une phase stationnaire liquide immobilisée sur un support inerte.

## Spectroscopie

On parle de **spectroscopie**, ou de **spectrométrie**, pour désigner l'étude expérimentale du spectre d'un phénomène physique, c'est-à-dire de sa décomposition sur une échelle d'énergie, ou toute autre grandeur se ramenant à une énergie (fréquence, longueur d'onde etc.). Historiquement, ce terme s'appliquait à la décomposition, par exemple par un prisme, de la lumière visible émise (spectrométrie d'émission) ou absorbée (spectrométrie d'absorption) par l'objet à étudier.

Aujourd'hui, ce principe est décliné en une multitude de techniques expérimentales spécialisées qui trouvent des applications dans quasiment tous les domaines de la physique au sens large : astronomie, biophysique, chimie, physique atomique, physique nucléaire, physique du solide, mécanique, acoustique etc. On analyse par spectroscopie non seulement la lumière visible, mais aussi le rayonnement électromagnétique dans toutes les gammes de fréquences, les ondes élastiques comme le son ou les ondes sismiques, ou encore des particules ou des masses.

De manière générale, l'instrument de mesure permettant d'obtenir un spectre est appelé spectromètre ou spectroscopie. Le suffixe « -scopie » fait référence à l'observation visuelle, par exemple l'impression sur un film photographique, la projection sur un écran ou bien l'utilisation d'une lunette d'observation. Le suffixe « -métrie » fait référence à l'enregistrement d'un signal par un appareil (table traçante ou enregistrement électronique).

Différentes techniques de spectroscopie :

- Dans le domaine de l'infrarouge :
  - Spectroscopie infrarouge
  - Spectroscopie proche infrarouge
  - Spectroscopie vibrationnelle, Spectroscopie rotationnelle
  
- Dans les domaines visible et ultraviolet :
  - Spectroscopie ultraviolet-visible
  - Spectroscopie de fluorescence
  - Spectrofluorimètre
  - Spectrophotométrie
  - Spectrométrie Raman et hyper-Raman
  - Spectroscopie Brillouin
  - Spectroscopie de corrélation de fluorescence
  - Spectrométrie photoélectronique UV
  
- Dans le domaine des rayons X :
  - Spectrométrie d'absorption des rayons X
  - EXAFS, XANES
  - Spectrométrie de fluorescence X
  - Spectrométrie de fluorescence X en réflexion totale
  - Spectrométrie photoélectronique X
  - Microsonde de Castaing
  
- Dans le domaine des rayons gamma
  - Spectrométrie Mössbauer
  
- Spectrométrie de masse :
  - Spectrométrie de masse à ionisation secondaire
  - Spectromètre de masse à attachement d'ions
  
- Avec des électrons :

- Spectrométrie Auger
- Spectrométrie de perte d'énergie des électrons (EELS)
- Spectroscopie des pertes d'énergie
- Spectroscopies de résonance :
  - Résonance magnétique nucléaire
  - Résonance paramagnétique électronique
  - Résonance ferromagnétique
- Spectroscopie astronomique : En astronomie la spectroscopie est une technique largement utilisée aussi bien dans l'UV, l'optique et l'infrarouge. On distingue:
  - La spectroscopie longue-fente qui utilise les premiers ordres de diffraction et est utilisée généralement pour la spectroscopie d'un seul objet à la fois.
  - La spectroscopie échelle qui utilise les ordres élevés de diffraction et qui permet d'atteindre de très hautes résolutions spectrales.
  - La spectroscopie multi-objets qui est dédiée à la spectroscopie simultanée de plusieurs objets à la fois, soit grâce à des masques, soit grâce à des fibres optiques.
- Spectroscopie diélectrique
- Spectromètre
- Spectrométrie de mobilité ionique
- Ion scattering spectroscopy
- Spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford
- Spectroscopie d'impédance électrochimique
- Spectroscopie à écho de spin
- Spectroscopie de résonance acoustique