

CHIMIE

Techniciens - Ingénieurs

SCIENCES DE L'INGÉNIEUR

Chimie analytique

► méthodes de séparation ► méthodes spectrales ► méthodes thermiques

Gwenola Burgot, Jean-Louis Burgot

- Toutes les connaissances sur les méthodes
- Des applications variées
- De nombreux schémas

Lavoisier
TEC & DOC

Table des matières

Avant-propos	III
Sigles et abréviations	V
<i>Partie 1</i>	
Méthodes de séparation : extraction, chromatographies et électrophorèses	
<i>Chapitre 1</i>	
Distillation	3
1. Rappels	4
1.1. Composé pur	4
1.2. Mélange de deux composés miscibles	8
2. Distillation simple des composés miscibles	19
2.1. Principe et appareillage	19
2.2. Étude qualitative	20
2.3. Étude quantitative	22
2.4. Distillation flash	26
2.5. Distillation moléculaire	26
3. Rectification ou distillation fractionnée	27
3.1. Première approche de la notion de reflux	27
3.2. Appareillage et étude qualitative	27
3.3. Étude théorique	29
3.4. Cas des azéotropes	38
3.5. Aspects pratiques de la rectification	39

4. Distillation d'un mélange de composés non miscibles par entraînement à la vapeur	40
5. Applications de la distillation	42

Chapitre 2

Coefficient de partage : fondements thermodynamiques	45
1. Extraction et séparation	45
2. Énergie de Gibbs molaire partielle	46
3. Potentiel chimique	47
4. Différence de potentiel et courant électrique	47
5. Équilibre d'un soluté entre deux phases liquides	48
6. Coefficient de partage thermodynamique	49
7. Coefficient de partage	50
8. Coefficients de partage et solubilité	51
9. Loi de Berthelot-Jungfleish	51
10. Non-validité de la loi de Berthelot-Jungfleish	51
11. Cas où les deux solvants sont partiellement miscibles	
– Diagramme ternaire	52

Chapitre 3

Extraction simple par un solvant non miscible	55
1. Principe	55
2. Étude quantitative	56
2.1. Notations	56
2.2. Paramètres à calculer	56
2.3. Calcul pour une distribution régulière	57
2.4. Discussion	58
2.5. Distribution irrégulière	58
3. Exemple	59
4. Modalités pratiques	60
5. Séparation et fractionnement	61
6. Termes utilisés en « extraction »	61

Chapitre 4

Extraction simple et équilibres chimiques dans les deux phases ..	63
1. Superposition d'un équilibre acide-base et influence du pH	63
2. Superposition d'un équilibre de complexation	66
3. Superposition d'un équilibre de dimérisation	67
4. Manipulation du taux de distribution ou du coefficient de partage. ...	68
5. Application analytique de la variation du taux de distribution avec le pH	69

Chapitre 5

Extractions répétées	71
1. Principe et notations	71
2. Étude quantitative	72
2.1. Paramètres à calculer	72
2.2. Calculs pour une distribution régulière	72
3. Exemple de calcul	77
4. Modalités pratiques	78
4.1. Au laboratoire	78
4.2. Dans l'industrie	79
5. Extraction avec fractionnement	79
6. Conclusion	80

Chapitre 6

Extraction à contre-courant ou épuisement à contre-courant	81
1. Principe	81
2. Assimilation d'une colonne d'extraction à une suite de n étages théoriques	82
3. Étude quantitative dans le cas d'une distribution régulière	82
3.1. Notations	82
3.2. Étude algébrique	83
3.3. Étude géométrique	86
4. Étude quantitative dans le cas d'une distribution irrégulière	88
5. Exemple de calcul pour une distribution régulière	88
6. Modalités pratiques	89
7. Applications	90

Chapitre 7

Séparation à contre-courant	91
1. Description de l'appareil	91
2. Préparation de l'expérience	92
3. Fonctionnement – Cas d'un seul soluté, étude qualitative et quantitative	93
3.1. Étude d'une seule opération	93
3.2. Deuxième opération	95
3.3. Généralisation	96
4. Fraction de la quantité de substance présente dans un tube	97
5. Séparation de plusieurs composés	98
6. Inconvénient de la méthode	99

Chapitre 13

Principaux types de séparation chromatographique	187
1. Chromatographie d'adsorption.	187
1.1. Phénomènes d'adsorption et de désorption.	187
1.2. Aspects théoriques	188
1.3. Forces à l'origine du processus d'adsorption-désorption.	189
1.4. Nature des substances absorbables	190
1.5. Substances adsorbantes	191
1.6. Solvants	192
1.7. Applications.	194
2. Chromatographie de partage	194
2.1. Principe	194
2.2. Historique	195
2.3. Supports.	195
2.4. Phases stationnaires	196
2.5. Phases mobiles.	199
3. Chromatographie sur échangeurs d'ions	199
3.1. Définition.	199
3.2. Historique	200
3.3. Échangeurs d'ions	200
3.4. Mécanismes de rétention	205
3.5. Applications.	214
4. Chromatographie par formation de paires d'ions.	215
4.1. Définition.	215
4.2. Mécanismes	216
4.3. Facteurs qui influencent la formation de paires d'ions	217
4.4. Applications.	218
5. Chromatographie d'exclusion stérique.	219
5.1. Définition et historique	219
5.2. Nomenclature	219
5.3. Principe	219
5.4. Aspects théoriques	220
5.5. Aspects pratiques	225
5.6. Applications.	230
6. Chromatographie d'affinité.	232
6.1. Principe	232
6.2. Étapes d'une chromatographie d'affinité	233
6.3. Applications.	234

Chapitre 14

Chromatographies instrumentales	237
1. Chromatographie en phase gazeuse	237
1.1. Définition et historique	237
1.2. Principe	237

1.3.	Appareillage	238
1.4.	Aspects théoriques	255
1.5.	Choix des conditions opératoires	255
1.6.	Applications	257
2.	Chromatographie liquide haute performance	260
2.1.	Généralités	260
2.2.	Différences entre la HPLC et la GC	262
2.3.	Optimisation des conditions d'une analyse	264
2.4.	Appareillage	265
2.5.	Applications	276
3.	Chromatographies planaires	278
3.1.	Principe	278
3.2.	Aspects pratiques	280
3.3.	Étude théorique	285
3.4.	Applications	286
3.5.	Études comparatives des techniques des chromatographies planaire et liquide haute performance	288

Chapitre 15

Méthodes de séparation électrophorétiques	289
1. Aspects théoriques	289
1.1. Phénomènes électrocinétiques	289
1.2. Électrophorèse	290
1.3. Théorie élémentaire de l'électrophorèse	291
1.4. Insuffisances de la théorie élémentaire	292
1.5. Théories plus élaborées de l'électrophorèse	292
1.6. Électro-endosmose	294
1.7. Facteurs influençant la mobilité électrophorétique	295
2. Techniques électrophorétiques de zone ou en veine liquide	297
2.1. Techniques de séparation basées sur les différences de mobilité	297
2.2. Techniques de séparation basées sur des différences de point isoélectrique : isofocalisation	300
2.3. Appareillage	301
2.4. Applications	302
3. Électrophorèse capillaire	302
3.1. Principe	302
3.2. Mécanismes de migration	302
3.3. Appareillage	304
3.4. Les modes de séparation en électrophorèse capillaire	307
3.5. Facteurs influant sur la séparation	310
3.6. Caractéristiques de la méthode	311
3.7. Applications	312

Partie 2

Méthodes spectrales

Chapitre 16

Généralités sur les méthodes spectrales	317
1. Absorption de la lumière	317
2. Classification des spectres – Condition de Bohr	319
2.1. Spectres d'émission	319
2.2. Spectres d'absorption	320
2.3. Autres spectres	320
3. Spectres d'absorption moléculaire	320
4. Devenir des molécules excitées	321
5. Quelques précisions concernant les spectres d'absorption moléculaire ..	321
6. Quelques précisions concernant les spectres d'absorption et d'émission atomiques	324
6.1. Cas des atomes et espèces hydrogénoïdes	325
6.2. Cas des espèces à plusieurs électrons	325
7. Exploitation analytique de la spectroscopie	327

Chapitre 17

Spectrophotométrie d'absorption moléculaire dans le domaine ultraviolet/visible	329
1. Généralités	329
2. Terminologie	330
3. Les paramètres importants d'un spectre UV/Visible	330
4. Origine des transitions électroniques et intensité des bandes	332
4.1. La molécule de dihydrogène	333
4.2. La molécule d'éthylène	334
4.3. Le formaldéhyde	334
5. Spectres UV/Visible et structures moléculaires	336
5.1. Groupements chromophores	336
5.2. Conjugaison	337
5.3. Groupements auxochromes	338
5.4. Classement empirique des bandes UV	338
6. Rôle du solvant	339
7. Spectroscopies UV/Visible et mesures quantitatives : loi de Beer-Lambert	339
8. Propriétés et limites de validité de la loi de Beer-Lambert	341
8.1. Nature du rayonnement incident	342
8.2. Influence du milieu	343
8.3. Concentration de l'échantillon	344
9. Appareillage	345
9.1. Sources lumineuses	345

9.2. Sélecteurs de longueurs d'onde	345
9.3. Cellules	348
9.4. Système de mesure de l'intensité lumineuse ou détecteur photoélectrique	349
9.5. Configurations des spectrophotomètres	350
9.6. Traitement du signal et affichage	352
10. Conditions analytiques de mesure de l'absorbance	353
10.1. Protocoles quantitatifs	353
10.2. Optimisation des mesures	354
11. Applications	355
11.1. Analyse qualitative ou identification de substances	356
11.2. Analyse quantitative	356
11.3. Détermination de constantes thermodynamiques	361
11.4. Colorimétrie	364
12. Qualification de l'appareillage de spectrophotométrie UV/Visible	366

Chapitre 18

Spectrofluorométrie moléculaire	369
1. Définition	369
2. Origine du phénomène de fluorescence	369
3. Aspects quantitatifs de la fluorescence	373
4. Facteurs influençant l'intensité de la fluorescence	375
4.1. Augmentation de la fluorescence	375
4.2. Diminution de la fluorescence ou quenching	376
5. Appareillage	378
5.1. Source lumineuse	378
5.2. Monochromateur d'excitation	379
5.3. Cuves	379
5.4. Monochromateur d'émission	379
5.5. Détecteur et traitement de l'information	379
6. Conditions de fluorescence d'une molécule	380
7. Applications de la fluorescence	381
7.1. Applications qualitatives	381
7.2. Applications quantitatives	382

Chapitre 19

Turbidimétrie et néphélométrie	387
1. Introduction et définitions	387
2. Théories de la néphélométrie et de la turbidimétrie	388
2.1. Turbidimétrie	389
2.2. Néphélométrie	390
3. Appareillage	390
3.1. Sources lumineuses	390
3.2. Configurations des appareils	391

4. Applications	393
4.1. Titrages turbidimétriques	393
4.2. Précipitation en milieu liquide	393
4.3. Biologie clinique	394
4.4. Agroalimentaire	394

Chapitre 20

Transformées de Fourier	395
1. Rappels	396
1.1. Mouvement sinusoïdal	396
1.2. Fonctions périodiques	396
1.3. Relation d'Euler	397
1.4. Multiplicité des types de fonctions périodiques	397
2. Développements en série de Fourier	398
2.1. Théorème de Fourier	398
2.2. Série de Fourier	398
2.3. Expressions des coefficients $a_0, a_1, a_2, \dots, a_n, b_1, b_2, \dots, b_0$	399
2.4. Autres expressions des séries de Fourier	399
3. Transformées de Fourier	401
4. Exemple de développement en série de Fourier	402
5. Applications des transformées de Fourier	404
5.1. Transformation des données expérimentales	404
5.2. Autres avantages d'ordre technologique de l'utilisation des transformées de Fourier	405
6. Appendices	407
6.1. Appendice 1	407
6.2. Appendice 2	408

Chapitre 21

Résonance magnétique nucléaire à ondes continues ou conventionnelle : principes généraux	409
1. La RMN en bref	410
2. Quantification du moment cinétique	410
3. Spin électronique – Spin nucléaire	411
3.1. Rappel : spin électronique	411
3.2. Spin nucléaire	412
4. Moment magnétique nucléaire	413
4.1. Moment magnétique	413
4.2. Rappel : moment magnétique de l'électron	413
4.3. Moment magnétique nucléaire	415
5. Relation entre moment cinétique et moment magnétique – Rapport gyromagnétique	416
6. Dipôles magnétiques dans un champ magnétique	417
7. Énergie des aimants dans un champ magnétique	417

8. Comportement des noyaux actifs dans un champ magnétique	418
8.1. Positionnement des axes des noyaux en formant l'angle θ avec la direction du champ	418
8.2. Mouvement de précession	419
9. Les transitions énergétiques en RMN	420
10. La résonance magnétique nucléaire	422
11. Échanges d'énergie-saturation	423
12. Phénomènes de relaxation	425
13. Appareillage	426
14. Forme des pics, élargissement des raies et intensité d'un signal d'absorption	428
15. Processus cinétiques, changements de configurations et échanges d'atomes	429
16. Appendice : moment cinétique (ou moment angulaire)	430
16.1. Moment d'un vecteur par rapport à un point et par rapport à un axe	430
16.2. Moment cinétique ou moment angulaire	431

Chapitre 22

Spectres de RMN : caractères fondamentaux et applications analytiques

1. Définition d'un spectre de RMN et allure générale d'un spectre	434
2. Effet d'écran électronique	435
3. Déplacement chimique	436
4. Couplages spin-spin	437
4.1. L'hexachloro 1,1,1,2,3,3-propane	438
4.2. L'éthylbenzène	438
5. Compléments sur la description d'un spectre de RMN	439
6. Retour sur le déplacement chimique	440
6.1. Effets de blindage	441
6.2. Effets d'anisotropie	442
6.3. Changements de déplacements chimiques sous l'influence de certains réactifs	443
7. Retour sur les couplages spin-spin	444
7.1. Exemple du couplage dans le groupement éthyle	444
7.2. Constantes de couplage	445
7.3. Spectres du premier et du deuxième ordre	446
7.4. Équivalence chimique : équivalence magnétique	446
7.5. Caractéristiques des spectres du premier ordre	448
7.6. Simplification des spectres de RMN – Technique de la double résonance	449
7.7. Quelques valeurs de constantes de couplage	450
7.8. Constantes de couplage et échange d'atomes	450
8. RMN ^{13}C	451
9. RMN ^{19}F	453

10. Analyse quantitative par RMN	453
10.1. Détermination d'une quantité de matière (ou d'une concentration)	454
10.2. Détermination de la fraction molaire des constituants d'un mélange.	454
11. Applications de la RMN	456
11.1. Identification des composés et des impuretés éventuelles	456
11.2. Analyse qualitative et en particulier structurale	457
11.3. Analyse conformationnelle	457
11.4. Analyse quantitative	458
11.5. Analyse des groupements fonctionnels	458
11.6. La RMN en chimie physique	459
12. Appendice : substituants homotopiques, énantiotopiques et diastéréotopiques.	459
12.1. Homotopes	459
12.2. Énantiotopes	459
12.3. Diastéréotopes	460

Chapitre 23

RMN à transformée de Fourier (RMN FT)	463
1. Étapes successives mises en œuvre en RMN FT	463
2. Principales étapes de l'enregistrement d'un spectre de RMN FT et devenir des noyaux	464
2.1. Application du champ magnétique statique	464
2.2. Application des impulsions.	464
2.3. Relaxation et signal FID	465
2.4. Acquisition des données.	466
3. Avantages et applications de la RMN FT	469
4. Appendice : compléments sur l'instauration de la résonance et sur la FID.	469
4.1. Effets du champ magnétique statique	469
4.2. Application des impulsions.	470
4.3. Processus accompagnant la FID	471

Chapitre 24

Introduction à la spectroscopie atomique	473
1. Généralités	473
2. Origine des transitions.	474
2.1. Expériences de Kirchhoff et Bunsen	474
2.2. Interprétation : structure fine des spectres d'émission et d'absorption atomiques	475
3. Les différentes étapes d'une analyse par spectroscopie atomique	480
4. Critères de choix entre l'absorption et l'émission atomiques	480

5. Aspects quantitatifs	481
5.1. Aspects quantitatifs en absorption atomique	481
5.2. Aspects quantitatifs en émission atomique	484
6. Aspects pratiques	485
7. Performances des techniques	486

Chapitre 25

Spectrométries d'absorption atomique	487
1. Principe	487
2. Appareillage	487
2.1. Systèmes de nébulisation	487
2.2. Atomisation de l'élément	488
2.3. Partie optique	491
3. Problèmes de correction de bruit de fond	493
3.1. Correction des interférences spectrales	494
3.2. Correction des interférences chimiques	497
4. Applications	497
5. Intérêts de l'absorption atomique	499

Chapitre 26

Spectrométries d'émission atomique	501
1. Principe	501
2. Appareillage	501
2.1. Sources d'énergie	501
2.2. Système optique	504
3. Applications	505
3.1. Émission atomique en flamme ou photométrie de flamme	506
3.2. ICP-AES et ICP-MS	506

Partie 3

Méthodes thermiques d'analyse

Chapitre 27

Thermogravimétrie	509
1. Principe	509
2. Définitions	510
3. Appareillage	510
4. Exemples	512
5. Applications de la thermogravimétrie	512
5.1. Mise en évidence d'impuretés volatiles	513
5.2. Étude de la transformation ou de la décomposition d'un composé sous l'action de la chaleur	514

Chapitre 28

Analyse thermique différentielle et analyse calorimétrique différentielle	515
1. Définitions	515
2. Phénomènes physiques de base	515
3. Aspects théoriques	517
4. Appareillages	519
5. Applications de l'ATD et de la DSC	521
5.1. Analyses immédiate, qualitative et quantitative	521
5.2. Possibilités d'application dans le domaine de la chimie-physique ..	527
5.3. Études de réactions chimiques	528
5.4. ATD, DSC et technologie pharmaceutique	529

Chapitre 29

Titrimétrie thermométrique	531
1. Principe de la méthode	531
2. Appareillage	532
3. Possibilités de la titrimétrie thermométrique	534
4. Thermogrammes réels	536
5. Possibilités analytiques de la titrimétrie thermométrique	537
6. Quelques exemples d'applications analytiques	538
7. Applications dans le domaine de la chimie-physique	540
Bibliographie	543
Index	547