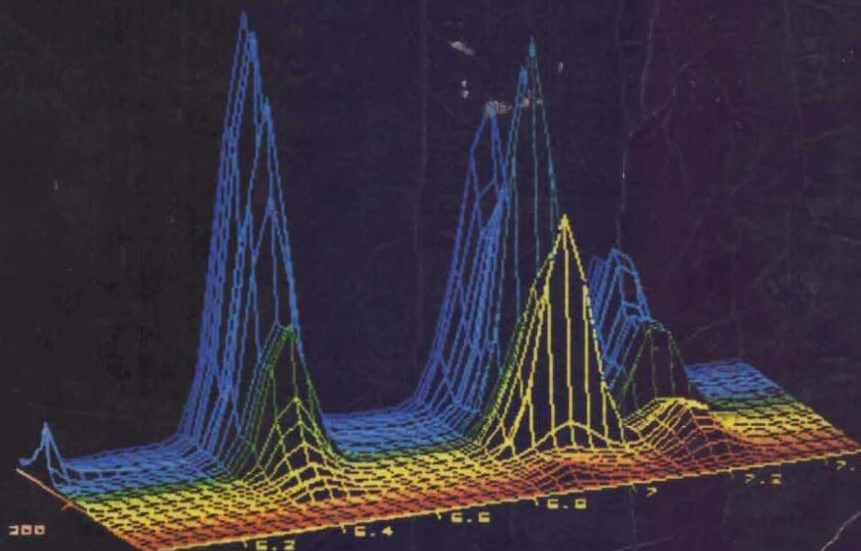


CHIMIE ANALYTIQUE

•SKOOG•WEST•HOLLER•

Traduction et révision scientifique de la 7^e édition américaine
par Claudine Buess-Herman,
Josette Dauchot-Weymeers et Freddy Dumont



DeBoeck  Université

Sommaire

Chapitre 1	Introduction	1
Chapitre 2	Les erreurs dans les analyses chimiques	11
Chapitre 3	Les erreurs aléatoires dans les analyses	21
Chapitre 4	Application de la statistique au traitement et à l'évaluation des données	47
Chapitre 5	Les méthodes gravimétriques	71
Chapitre 6	Les méthodes titrimétriques	100
Chapitre 7	La chimie en solution aqueuse	122
Chapitre 8	L'effet des électrolytes sur les équilibres ioniques	148
Chapitre 9	Application des calculs d'équilibre aux systèmes complexes	159
Chapitre 10	Théorie des titrages acido-basiques	189
Chapitre 11	Les courbes de titrage impliquant des systèmes acido-basiques complexes	224
Chapitre 12	Applications des titrages acido-basiques	248
Chapitre 13	Les titrages par précipitation	266
Chapitre 14	Les titrages complexométriques	278
Chapitre 15	Introduction à l'électrochimie	303
Chapitre 16	Applications des potentiels standard d'oxydo-réduction	330
Chapitre 17	Applications des titrages d'oxydo-réduction	360
Chapitre 18	Théorie de la potentiométrie	386
Chapitre 19	Applications de la potentiométrie	412
Chapitre 20	Les méthodes électrogravimétriques et coulométriques	431
Chapitre 21	Les méthodes voltampérométriques	460
Chapitre 22	Introduction aux méthodes spectrochimiques	497
Chapitre 23	Les appareils de spectrométrie optique	527
Chapitre 24	Spectroscopie d'absorption moléculaire	557
Chapitre 25	Spectroscopie de fluorescence moléculaire	601

Chapitre 26	Spectroscopie atomique	611
Chapitre 27	Méthodes cinétiques d'analyse	637
Chapitre 28	Introduction aux méthodes chromatographiques	660
Chapitre 29	Chromatographie en phase gazeuse	686
Chapitre 30	Chromatographie liquide à haute performance	701
Chapitre 31	L'analyse des échantillons réels	725
Chapitre 32	Préparation des échantillons	736
Chapitre 33	Décomposition et dissolution des échantillons	749
Chapitre 34	Élimination des interférences	760
Chapitre 35	Produits chimiques, équipements de base et opérations unitaires	778
Chapitre 36	Quelques protocoles analytiques	812
	Glossaire	G-1
Appendice 1	Quelques références bibliographiques essentielles	A-1
Appendice 2	Produits de solubilité à 25°C	A-6
Appendice 3	Constantes de dissociation à 25°C	A-8
Appendice 4	Constantes de formation à 25°C	A-10
Appendice 5	Potentiers rédox standard et potentiels conditionnels	A-12
Appendice 6	Caractéristiques des papiers filtres sans cendres	A-16
Appendice 7	Dénomination et porosité des creusets filtrants	A-17
Appendice 8	Utilisation des exponentielles et des logarithmes	A-18
Appendice 9	Calculs volumétriques utilisant la normalité et la masse équivalente	A-23
Appendice 10	Composés recommandés pour la préparation de solutions étalons de quelques éléments courants	A-32
Appendice 11	Établissement des équations de propagation d'erreurs	A-34
	Réponses aux questions et aux problèmes choisis	A-40
	Index	I-1

Table des matières

- 1 Introduction 1**
 - 1A Le rôle de la chimie analytique dans les sciences 1
 - 1B Classification des méthodes d'analyse quantitative 2
 - 1C Les étapes d'une analyse quantitative 3
- 2 Les erreurs dans les analyses chimiques 11**
 - 2A Quelques définitions 12
 - 2B Les erreurs systématiques 16
 - 2C Questions et problèmes 20
- 3 Les erreurs aléatoires dans les analyses 21**
 - 3A La nature des erreurs aléatoires 21
 - 3B Le traitement statistique de l'erreur aléatoire 25
 - 3C L'écart-type des résultats calculés 33
 - 3D Les modes de présentation des résultats calculés 39
 - 3E Questions et problèmes 44
- 4 Application de la statistique au traitement et à l'évaluation des données 47**
 - 4A Les limites de confiance 47
 - 4B L'aide statistique à la vérification d'hypothèses 51
 - 4C La détection des erreurs grossières 57
 - 4D Estimation des limites de détection 59
 - 4E Établissement des courbes d'étalonnage par la méthode des moindres carrés 60
 - 4F L'assurance qualité et les cartes de contrôle 65
 - 4G Questions et problèmes 68
- 5 Les méthodes gravimétriques 71**
 - 5A Les calculs gravimétriques 73
 - 5B Propriétés des précipités et des réactifs précipitants 82
 - 5C Le séchage et la calcination des précipités 92
 - 5D Applications des méthodes gravimétriques 93
 - 5E Questions et problèmes 97

- 6 Les méthodes titrimétriques 100**
- 6A Quelques considérations générales sur les titrages volumétriques 100
 - 6B Les solutions étalons 102
 - 6C Les calculs volumétriques 103
 - 6D Les titrages gravimétriques 117
 - 6E Questions et problèmes 118

- 7 La chimie en solution aqueuse 122**
- 7A La composition chimique des solutions aqueuses 122
 - 7B L'équilibre chimique 126
 - 7C Questions et problèmes 146

- 8 L'effet des électrolytes sur les équilibres ioniques 148**
- 8A Influence du contenu ionique total sur les constantes d'équilibre thermodynamiques 148
 - 8B Les coefficients d'activité 151
 - 8C Questions et problèmes 158

- 9 Application des calculs d'équilibre aux systèmes complexes 159**
- 9A Une méthode systématique pour résoudre des problèmes impliquant des équilibres multiples 160
 - 9B Calcul de la solubilité par la méthode systématique 164
 - 9C La séparation d'ions par contrôle de la concentration du réactif précipitant 183
 - 9D Questions et problèmes 187

- 10 Théorie des titrages acido-basiques 189**
- 10A Les solutions et les indicateurs employés dans les titrages acido-basiques 189
 - 10B Les courbes de titrage 192
 - 10C Les courbes de titrage relatives aux acides forts et aux bases fortes 194
 - 10D Les solutions tampons 200
 - 10E Les courbes de titrage des acides faibles 210
 - 10F Les courbes de titrage des bases faibles 214
 - 10G La composition des solutions tampons en fonction du pH 216
 - 10H Les indicateurs acido-basiques usuels 218
 - 10I Questions et problèmes 221

- 11 Les courbes de titrage impliquant des systèmes acido-basiques complexes 224**
- 11A Le mélange d'un acide fort et d'un acide faible ou d'une base forte et d'une base faible 224
 - 11B Les acides polyfonctionnels 228
 - 11C Les bases polyfonctionnelles 228

	11D	Les solutions tampons comprenant des acides polyprotiques	229
	11E	Le calcul du pH de solutions de sels amphotères	231
	11F	Les courbes de titrage des acides polyfonctionnels	234
	11G	Les courbes de titrage des bases polyfonctionnelles	240
	11H	Les courbes de titrages des espèces amphotères	241
	11I	La composition des solutions d'un acide polyprotique en fonction du pH	243
	11J	Questions et problèmes	245
12		Applications des titrages acido-basiques	248
	12A	Les réactifs de titrage acido-basique	248
	12B	Quelques applications des titrages acido-basiques	254
	12C	Questions et problèmes	262
13		Les titrages par précipitation	266
	13A	Les courbes de titrage	266
	13B	Les points de fin de titrage en argentimétrie	270
	13C	Utilisations des solutions étalons de nitrate d'argent	275
	13D	Questions et problèmes	275
14		Les titrages complexométriques	278
	14A	Les réactions de formation des complexes	278
	14B	Les titrages par les acides aminocarboxyliques	279
	14C	Les titrages par des complexants inorganiques	300
	14D	Questions et problèmes	301
15		Introduction à l'électrochimie	303
	15A	Les réactions d'oxydo-réduction	303
	15B	Les cellules électrochimiques	308
	15C	Les potentiels d'oxydo-réduction	313
	15D	Questions et problèmes	327
16		Applications des potentiels standard d'oxydo-réduction	330
	16A	La tension des cellules électrochimiques	330
	16B	Calcul des constantes d'équilibre des réactions d'oxydo-réduction	338
	16C	Les courbes de titrage impliquant des réactions d'oxydo-réduction	343
	16D	Les indicateurs d'oxydo-réduction	354
	16E	Les points de fin de titrage potentiométriques	358
	16F	Questions et problèmes	358
17		Applications des titrages d'oxydo-réduction	360
	17A	Les réactifs auxiliaires	360

	17B Applications des réducteurs étalons	362
	17C Applications des oxydants étalons	366
	17D Quelques oxydants sélectifs	375
	17E Questions et problèmes	383
18	Théorie de la potentiométrie	386
	18A Principes généraux	386
	18B Les électrodes de référence	387
	18C Les potentiels de jonction liquide	389
	18D Les électrodes indicatrices	390
	18E Questions et problèmes	410
19	Applications de la potentiométrie	412
	19A Instruments de mesure des tensions de cellule	412
	19B Les mesures potentiométriques directes	415
	19C Les titrages potentiométriques	423
	19D Détermination de constantes d'équilibre à partir de mesures potentiométriques	427
	19E Questions et problèmes	429
20	Les méthodes électrogravimétriques et coulométriques	431
	20A L'effet du courant sur la tension des cellules électrochimiques	431
	20B La sélectivité des méthodes électrolytiques	439
	20C Les méthodes d'analyse électrogravimétriques	440
	20D Les méthodes d'analyse coulométriques	446
	20E Questions et problèmes	457
21	Les méthodes voltampérométriques	460
	21A Les types de programmations en potentiel	461
	21B La voltampérométrie à balayage linéaire	462
	21C Les méthodes polarographiques et voltampérométriques impulsives	486
	21D Les méthodes par redissolution	490
	21E La voltampérométrie avec emploi d'ultramicroélectrodes	494
	21F Questions et problèmes	495
22	Introduction aux méthodes spectrochimiques	497
	22A Propriétés du rayonnement électromagnétique	497
	22B Le spectre électromagnétique	501
	22C L'absorption d'un rayonnement	502
	22D L'émission de rayonnement électromagnétique	519
	22E Questions et problèmes	524

23 Les appareils de spectrométrie optique 527

23A Les composantes de l'appareil 527

23B Les appareils de spectroscopie 550

23C Questions et problèmes 555

24 Spectroscopie d'absorption moléculaire 557

24A La spectroscopie d'absorption moléculaire dans l'ultraviolet et le visible 557

24B Les méthodes photométriques et spectrophotométriques automatisées 587

24C La spectroscopie d'absorption infrarouge 592

24D Questions et problèmes 598

25 Spectroscopie de fluorescence moléculaire 601

25A Théorie de la fluorescence moléculaire 601

25B Effet de la concentration sur l'intensité de fluorescence 605

25C Les appareils de fluorescence 606

25D Applications des méthodes de fluorescence 607

25E Questions et problèmes 609

26 Spectroscopie atomique 611

26A Les sources de spectres atomiques 611

26B La spectroscopie atomique de flamme 612

26C Les méthodes d'absorption atomique utilisant des atomiseurs électrothermiques 626

26D Les méthodes d'émission atomique utilisant des sources à plasma 632

26E Questions et problèmes 635

27 Méthodes cinétiques d'analyse 637

27A Vitesses des réactions chimiques et lois de vitesse 638

27B La détermination des vitesses de réaction 648

27C Applications des méthodes cinétiques 655

27D Questions et problèmes 658

28 Introduction aux méthodes chromatographiques 660

28A Description d'ensemble de la chromatographie 660

28B La vitesse de déplacement des solutés 663

28C L'élargissement des bandes et l'efficacité des colonnes 666

28D La résolution de la colonne 676

28E Applications de la chromatographie 682

28F Questions et problèmes 685

- 29 Chromatographie en phase gazeuse 686**
- 29A Appareillage de chromatographie gaz-liquide 687
 - 29B Les colonnes de chromatographie gazeuse et la phase stationnaire 693
 - 29C Applications de la chromatographie gaz-liquide 698
 - 29D La chromatographie gaz-solide 699
 - 29E Questions et problèmes 699

- 30 Chromatographie liquide à haute performance 701**
- 30A L'appareillage 703
 - 30B La chromatographie de partage 708
 - 30C La chromatographie d'adsorption 710
 - 30D La chromatographie par échange d'ions 710
 - 30E La chromatographie d'exclusion 714
 - 30F Comparaison entre la chromatographie liquide à haute performance et la chromatographie gaz-liquide 717
 - 30G La chromatographie en fluide supercritique 718
 - 30H La chromatographie planaire 721
 - 30I Questions et problèmes 724

- 31 L'analyse des échantillons réels 725**
- 31A Choix d'une méthode pour l'analyse d'échantillons réels 727
 - 31B L'exactitude que l'on peut obtenir dans l'analyse de matériaux complexes 732

- 32 Préparation des échantillons 736**
- 32A L'échantillonnage 736
 - 32B L'humidité dans les échantillons 744
 - 32C Le dosage de l'eau dans les échantillons 747
 - 32D Questions et problèmes 748

- 33 Décomposition et dissolution des échantillons 749**
- 33A Sources d'erreur lors de la décomposition et de la dissolution 749
 - 33B Décomposition des échantillons par des acides inorganiques en récipient ouvert 750
 - 33C Décompositions par micro-ondes 752
 - 33D Méthodes de combustion pour décomposer les échantillons organiques 754
 - 33E Décomposition de matériaux inorganiques par des fondants 756
 - 33F Questions et problèmes 759

- 34 Élimination des interférences 760**
- 34A La nature du processus de séparation 760

- 34B Séparation par précipitation 761
- 34C Séparation par extraction 764
- 34D Applications des méthodes d'extraction 769
- 34E Séparation par échange d'ions 774
- 34F Séparation d'espèces inorganiques par distillation 775
- 34G Questions et problèmes 776

35 Produits chimiques, équipements de base et opérations unitaires 778

- 35A Choix et manipulation des produits chimiques 778
- 35B Nettoyage et marquage du matériel de laboratoire 779
- 35C L'évaporation des liquides 780
- 35D La mesure de la masse 780
- 35E Équipement et manipulations associés à la pesée 787
- 35F Les titrages par pesée 790
- 35G Filtration et calcination : équipement et manipulations 791
- 35H La mesure du volume 798
- 35I Étalonnage du matériel jaugé 806
- 35J Le cahier de laboratoire 808
- 35K La sécurité au laboratoire 810

36 Quelques protocoles analytiques 812

- 36A Les méthodes d'analyse gravimétrique 813
- 36B Les titrages acido-basiques 818
- 36C Les titrages par précipitation 827
- 36D Les titrages par formation de complexes avec l'EDTA 830
- 36E Les titrages par le permanganate de potassium 833
- 36F Les titrages par l'iode 839
- 36G Les titrages par le thiosulfate de sodium 841
- 36H Les titrages par le bromate de potassium 844
- 36I Les méthodes potentiométriques 846
- 36J Les méthodes électrogravimétriques 852
- 36K Les titrages coulométriques 854
- 36L La voltampérométrie 855
- 36M Les méthodes basées sur la photométrie 858
- 36N La fluorescence moléculaire 862
- 36O La spectroscopie atomique 863
- 36P Applications des résines échangeuses d'ions 866
- 36Q La chromatographie gaz-liquide 868

Glossaire G-1

APPENDICE 1 Quelques références bibliographiques essentielles A-1

APPENDICE 2 Produits de solubilité à 25°C A-6

APPENDICE 3 Constantes de dissociation à 25°C A-8

APPENDICE 4 Constantes de formation à 25°C A-10

APPENDICE 5 Potentiels rédox standard et potentiels conditionnels A-12

APPENDICE 6 Caractéristiques des papiers filtres sans cendres A-16

APPENDICE 7 Dénomination et porosité des creusets filtrants A-17

APPENDICE 8 Utilisation des exponentielles et des logarithmes A-18

APPENDICE 9 Calculs volumétriques utilisant la normalité et la masse équivalente A-23

APPENDICE 10 Composés recommandés pour la préparation de solutions étalons de quelques éléments courants A-32

APPENDICE 11 Établissement des équations de propagation d'erreurs A-34

Réponses aux questions et aux problèmes choisis A-40

Index I-1