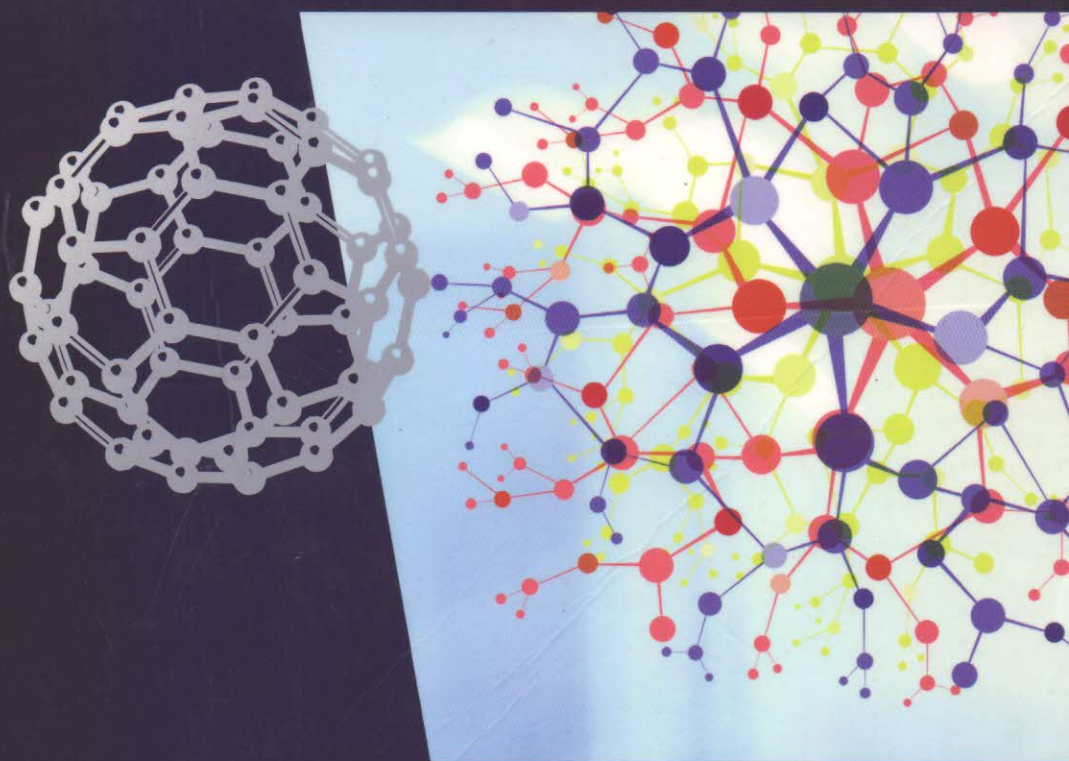


Skoog | West | Holler | Crouch

# Chimie analytique

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

3<sup>e</sup> édition



de boeck

**NOTO**  
VERSION NUMÉRIQUE

# Sommaire matières

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

## **Partie I Les outils de la chimie analytique 14**

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

**Chapitre 3** Utilisation des feuilles de calcul en chimie analytique 48

**Chapitre 4** Calculs utilisés en chimie analytique 62

**Chapitre 5** Les erreurs dans les analyses chimiques 82

**Chapitre 6** Les erreurs aléatoires dans l'analyse chimique 93

**Chapitre 7** Traitement et évaluation des données statistiques 123

**Chapitre 8** L'échantillonnage et l'étalonnage 153

## **Partie II Les équilibres chimiques 196**

**Chapitre 9** Les solutions aqueuses et les équilibres chimiques 197

**Chapitre 10** Effet des électrolytes sur les équilibres chimiques 235

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

## **Partie III Les méthodes classiques d'analyse 279**

**Chapitre 12** Les méthodes gravimétriques d'analyse 280

**Chapitre 13** Les titrages en chimie analytique 302

**Chapitre 14** Principes des titrages acido-basiques 322

**Chapitre 15** Systèmes acido-basiques complexes 348

**Chapitre 16** Applications des titrages acido-basiques 381

**Chapitre 17** Réactions et titrages par complexation et par précipitation 400

## **Partie IV Les méthodes électrochimiques 441**

**Chapitre 18** Introduction à l'électrochimie 442

**Chapitre 19** Applications des potentiels standard d'oxydoréduction 473

**Chapitre 20** Applications des titrages d'oxydoréduction 509

**Chapitre 21** Les méthodes potentiométriques 535

**Chapitre 22** Les méthodes électrogravimétriques et coulométriques 578

**Chapitre 23** Les méthodes voltampérométriques 610

**Partie V Les méthodes spectrochimiques 649**

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

**Partie VI Cinétique et séparations 818**

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

**Partie VII Aspects pratiques de l'analyse chimique 959**

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

**Glossaire** G-1

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

**Réponses aux questions et aux problèmes choisis** A-34

**Index** I-1

# Table des matières

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

- 1A Le rôle de la chimie analytique 2
- 1B Les méthodes d'analyse quantitative 4
- 1C Les étapes d'une analyse quantitative 4
- 1D Les systèmes de contrôle avec rétroaction : un rôle crucial en analyse chimique 9

**Encadré 1-1** La mort des cerfs : une enquête illustrant l'utilisation de la chimie analytique pour résoudre un problème de toxicologie 10

## Partie I Les outils de la chimie analytique 14

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

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

### Chapitre 3 Utilisation des feuilles de calcul en chimie analytique 48

- 3A Comment conserver les données et faire les calculs 49
- 3B Exemples plus complexes 52

### Chapitre 4 Calculs utilisés en chimie analytique 62

- 4A Quelques unités de mesure importantes 62

**Encadré 4-1** Les unités de masse atomique et la mole 65

**Encadré 4-2** L'analyse dimensionnelle appliquée à l'exemple 4-2 67

- 4B Les solutions et leurs concentrations 67

- 4C La stœchiométrie chimique 75

### Chapitre 5 Les erreurs dans les analyses chimiques 82

- 5A Quelques termes importants 84

- 5B Les erreurs systématiques 87

### Chapitre 6 Les erreurs aléatoires dans l'analyse chimique 93

- 6A Nature des erreurs aléatoires 93

**Encadré 6-1** Pile ou face : une expérience d'étudiants pour illustrer une distribution normale 97

- 6B Traitement statistique de l'erreur aléatoire 98

**Encadré 6-2** Calcul des aires sous la courbe gaussienne 101

**Encadré 6-3** La signification du nombre de degrés de liberté 104

**Encadré 6-4** Équation pour calculer des écarts-types groupés 107

- 6C Écart-type des résultats calculés 110

- 6D Modes de présentation des résultats calculés 115

### Chapitre 7 Traitement et évaluation des données statistiques 123

- 7A Les intervalles de confiance 124

**Encadré 7-1** W. S. Gossett ("Student") 127

- 7B Aide statistique à la vérification d'hypothèses 129

- 7C Analyse de la variance 140

- 7D Détection des erreurs grossières 146

### Chapitre 8 L'échantillonnage et l'étalonnage 153

- 8A Les échantillons et les méthodes analytiques 153

- 8B L'échantillonnage 156

- 8C Traitement automatisé des échantillons 164

- 8D L'étalonnage 167

**Encadré 8-1** Laboratoire sur puce 168

**Encadré 8-2** Une méthode de comparaison pour les aflatoxines 169

**Encadré 8-3** Étalonnage à plusieurs variables 180

- 8E Chiffres significatifs pour les méthodes analytiques 186

## Partie II Les équilibres chimiques 196

### Chapitre 9 Les solutions aqueuses et les équilibres chimiques 197

- 9A La composition chimique des solutions aqueuses 197

- 9B L'équilibre chimique 202

**Encadré 9-1** Les constantes de formation successives et globales des ions complexes 205

**Encadré 9-2** Une relation très utile 206

**Encadré 9-3** Forces relatives des couples acide-base conjugués 212

**Encadré 9-4** La méthode des approximations successives 217

9C	Les solutions tampons	219
<b>Encadré 9-5</b>	L'équation de Henderson-Hasselbalch	221
<b>Encadré 9-6</b>	Les pluies acides et le pouvoir tampon des lacs	227
<b>Chapitre 10</b>	Effet des électrolytes sur les équilibres chimiques	235
10A	Influence des électrolytes sur les équilibres chimiques	235
10B	Les coefficients d'activité	239
<b>Encadré 10-1</b>	Les coefficients d'activité moyens	242
<b>Chapitre 11</b>	Résolution de problèmes d'équilibre pour des systèmes complexes	249
11A	Méthode systématique pour résoudre des problèmes impliquant des équilibres multiples	250
11B	Calcul de la solubilité par la méthode systématique	256
<b>Encadré 11-1</b>	Expressions algébriques nécessaires pour calculer la solubilité de $\text{CaC}_2\text{O}_4$ dans l'eau	262
11C	Séparation d'ions par contrôle de la concentration du réactif précipitant	268
<b>Encadré 11-2</b>	Test immunologique : équilibres dans le dosage spécifique de drogues	272
<b>Partie III Les méthodes classiques d'analyse 279</b>		
<b>Chapitre 12</b>	Les méthodes gravimétriques d'analyse	280
12A	La gravimétrie par précipitation	280
<b>Encadré 12-1</b>	La surface spécifique des colloïdes	287
12B	Calcul des résultats à partir des données gravimétriques	291
12C	Applications des méthodes gravimétriques	294
<b>Chapitre 13</b>	Les titrages en chimie analytique	302
13A	Quelques termes utilisés en titrimétrie volumétrique	303
13B	Les solutions étalons	305
13C	Les calculs volumétriques	306
<b>Encadré 13-1</b>	Une autre approche de l'exemple 13-6(a)	311
<b>Encadré 13-2</b>	Comment arrondir la réponse de l'exemple 13-7	312
13D	Les titrages gravimétriques	314
13E	Les courbes de titrage	315
<b>Encadré 13-3</b>	Calcul des volumes de NaOH de la première colonne du tableau 13-1	317
<b>Chapitre 14</b>	Principes des titrages acido-basiques	322
14A	Solutions et indicateurs employés dans les titrages acido-basiques	322
14B	Titration des acides forts et des bases fortes	326
<b>Encadré 14-1</b>	Calcul des courbes de titrage à l'aide de l'équation du bilan des charges	328
<b>Encadré 14-2</b>	Les chiffres significatifs dans les calculs des courbes de titrage	331
14C	Courbes de titrage des acides faibles	332
<b>Encadré 14-3</b>	Détermination des constantes de dissociation des acides et des bases faibles	334
<b>Encadré 14-4</b>	Équation directrice pour les titrages acide faible/base forte	336
14D	Courbes de titrage des bases faibles	337
<b>Encadré 14-5</b>	Détermination des valeurs des $pK$ des acides aminés	339
14E	Composition des solutions pendant les titrages acido-basiques	341
<b>Encadré 14-6</b>	Détermination des points de fin de titrage à partir de mesures de pH	342
<b>Chapitre 15</b>	Systèmes acido-basiques complexes	348
15A	Mélange d'un acide fort et d'un acide faible ou d'une base forte et d'une base faible	348
15B	Acides et bases polyfonctionnels	352
15C	Solutions tampons comprenant des acides polyprotiques	356
15D	Calcul du pH de solutions de sels amphotères	356
15E	Courbes de titrage des acides polyfonctionnels	360
<b>Encadré 15-1</b>	La dissociation de l'acide sulfurique	368
15F	Courbes de titrage des bases polyfonctionnelles	369
15G	Courbes de titrage des espèces amphotères	371
<b>Encadré 15-2</b>	Comportement acido-basique des acides aminés	371
15H	Composition des solutions d'un acide polyfonctionnel en fonction du pH	373
<b>Encadré 15-3</b>	Expression générale des valeurs de $\alpha$	374
<b>Encadré 15-4</b>	Diagrammes logarithmiques de concentration	375
<b>Chapitre 16</b>	Applications des titrages acido-basiques	381
16A	Réactifs des titrages acido-basiques	382
16B	Quelques applications des titrages acido-basiques	387
<b>Encadré 16-1</b>	Dosage du total des protéines sériques	388
<b>Encadré 16-2</b>	Autres méthodes pour doser l'azote organique	388
<b>Encadré 16-3</b>	Masses équivalentes des acides et des bases	394
<b>Chapitre 17</b>	Réactions et titrages par complexation et précipitation	400
17A	Formation des complexes	400
<b>Encadré 17-1</b>	Calcul des valeurs de $\alpha$ pour des complexes métalliques	403
17B	Titrages par des réactifs complexants inorganiques	404
<b>Encadré 17-2</b>	Dosage du cyanure d'hydrogène dans des effluents de réacteurs d'acrylonitrile	404
17C	Réactifs complexants organiques	413
17D	Titrages par des acides aminocarboxyliques	414
<b>Encadré 17-3</b>	Les espèces présentes dans une solution d'EDTA	415
<b>Encadré 17-4</b>	L'EDTA utilisé comme conservateur	418
<b>Encadré 17-5</b>	Les courbes de titrage par l'EDTA en présence d'un agent complexant	428
<b>Encadré 17-6</b>	Augmentation de la sélectivité des titrages par l'EDTA à l'aide d'agents masquants et démasquants	435
<b>Encadré 17-7</b>	Trousses pour le dosage de la dureté de l'eau	436
<b>Partie IV Les méthodes électrochimiques 441</b>		
<b>Chapitre 18</b>	Introduction à l'électrochimie	442
18A	Caractérisation des réactions d'oxydoréduction	442

- Encadré 18-1** Comment équilibrer les équations d'oxydoréduction 444
- 18B Les cellules électrochimiques 447
- Encadré 18-2** La pile à densité de Daniell 451
- 18C Les potentiels d'oxydoréduction 454
- Encadré 18-3** Pourquoi ne peut-on pas mesurer les potentiels absolus d'électrode ? 456
- Encadré 18-4** Les anciennes conventions de signe 464
- Encadré 18-5** Pourquoi y a-t-il deux potentiels pour  $\text{Br}_2$  dans le tableau 18-1 ? 466
- Chapitre 19** Applications des potentiels standard d'oxydoréduction 473
- 19A Calcul de la tension des cellules électrochimiques 473
- 19B Détermination expérimentale des potentiels standard 480
- Encadré 19-1** Systèmes rédox biologiques 482
- 19C Calcul des constantes d'équilibre des réactions rédox 482
- Encadré 19-2** Expression générale pour calculer les constantes d'équilibre à partir des potentiels standard 487
- 19D Construction des courbes de titrage rédox 488
- Encadré 19-3** Approche de l'équation directrice inverse pour les courbes de titrage rédox 497
- Encadré 19-4** Vitesses de réaction et potentiels rédox 502
- 19E Les indicateurs d'oxydoréduction 502
- 19F Les points de fin de titrage potentiométriques 505
- Chapitre 20** Applications des titrages d'oxydoréduction 509
- 20A Les réactifs auxiliaires 509
- 20B Applications des réducteurs étalons 511
- 20C Applications des oxydants étalons 515
- Encadré 20-1** Dosage du chrome dans des échantillons d'eau 517
- Encadré 20-2** Les antioxydants 522
- Chapitre 21** Les méthodes potentiométriques 535
- 21A Principes généraux 536
- 21B Les électrodes de référence 537
- 21C Les potentiels de jonction liquide 539
- 21D Les électrodes indicatrices 540
- Encadré 21-1** Une électrode sélective à membrane liquide facile à construire 552
- Encadré 21-2** La structure et les performances des senseurs ISFET 554
- Encadré 21-3** Analyses dans un centre médical : gaz du sang et électrolytes du sang avec un appareillage portatif 558
- 21E Les instruments de mesure des tensions de cellule 560
- Encadré 21-4** L'erreur de charge dans les mesures de potentiel 560
- Encadré 21-5** Mesures de tension à l'aide d'un amplificateur opérationnel 562
- 21F La potentiométrie directe 563
- 21G Les titrages potentiométriques 569
- 21H Détermination potentiométrique des constantes d'équilibre 573
- Chapitre 22** Les méthodes électrogravimétriques et coulométriques 578
- 22A Effet du courant sur la tension de cellule 579
- Encadré 22-1** Surtension et accumulateur au plomb 586
- 22B Sélectivité des méthodes électrolytiques 586
- 22C Les méthodes électrogravimétriques 588
- 22D Les méthodes coulométriques 594
- Encadré 22-2** Titration coulométrique du chlorure dans les fluides biologiques 603
- Chapitre 23** Les méthodes voltampérométriques 610
- 23A Types de programmations en potentiel 611
- 23B Les appareils de voltampérométrie 612
- Encadré 23-1** Appareils voltampérométriques utilisant des amplificateurs opérationnels 613
- 23C La voltampérométrie hydrodynamique 618
- 23D La polarographie 633
- 23E La voltampérométrie cyclique 635
- 23F La voltampérométrie impulsionnelle 639
- 23G Applications de la voltampérométrie 642
- 23H Les méthodes par redissolution 643
- 23I La voltampérométrie avec des microélectrodes 645
- Partie V Les méthodes spectrochimiques 649**
- Chapitre 24** Introduction aux méthodes spectrochimiques 650
- 24A Propriétés du rayonnement électromagnétique 651
- 24B Interaction entre rayonnement et matière 654
- Encadré 24-1** La spectroscopie et la découverte des éléments 657
- 24C Absorption d'un rayonnement 658
- Encadré 24-2** Établissement de la loi de Beer 660
- Encadré 24-3** Pourquoi une solution rouge est-elle rouge ? 665
- 24D Émission de rayonnement électromagnétique 674
- Chapitre 25** Les appareils de spectrométrie optique 683
- 25A Les composantes de l'appareil 683
- Encadré 25-1** Sources à laser : la lumière fantastique 687
- Encadré 25-2** Établissement de l'équation 25-1 693
- Encadré 25-3** Fabrication des réseaux gravés et holographiques 695
- Encadré 25-4** Établissement de l'équation 25-2 698
- Encadré 25-5** Les signaux, le bruit et le rapport signal-bruit 700
- Encadré 25-6** Mesure de courants photoélectriques à l'aide d'amplificateurs opérationnels 708
- 25B Photomètres et spectrophotomètres UV/visible 710
- 25C Les spectrophotomètres infrarouge 713
- Encadré 25-7** Comment fonctionne un spectromètre à transformée de Fourier ? 715
- Chapitre 26** La spectroscopie d'absorption moléculaire 722
- 26A Spectroscopie d'absorption moléculaire dans l'ultraviolet et le visible 722
- 26B Méthodes photométriques et spectrophotométriques automatisées 744
- 26C Spectroscopie d'absorption infrarouge 746

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

**Chapitre 27** La spectroscopie de fluorescence moléculaire 760

- 27A Théorie de la fluorescence moléculaire 760
- 27B Effet de la concentration sur l'intensité de fluorescence 764
- 27C Les appareils de fluorescence 765
- 27D Applications des méthodes de fluorescence 766

**Encadré 27-1** Utilisation des sondes de fluorescence en neurobiologie 767

- 27E La spectroscopie de phosphorescence moléculaire 769
- 27F Les méthodes de chimiluminescence 770

**Chapitre 28** La spectroscopie atomique 773

- 28A Origine des spectres atomiques 774
- 28B Production d'atomes et d'ions 776
- 28C Spectrométrie d'émission atomique 786
- 28D Spectrométrie d'absorption atomique 790

**Encadré 28-1** Dosage du mercure par spectroscopie d'absorption atomique de vapeur froide 797

- 28E Spectrométrie de fluorescence atomique 799

**Chapitre 29** La spectrométrie de masse 802

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

**Partie VI Cinétique et séparations 818**

**Chapitre 30** Les méthodes cinétiques d'analyse 819

- 30A Les vitesses des réactions chimiques 820

**Encadré 30-1** Les enzymes 827

- 30B Détermination des vitesses de réaction 833

**Encadré 30-2** Les réactions rapides et le mélange à écoulement bloqué 833

- 30C Applications des méthodes cinétiques 840

**Encadré 30-3** Le dosage enzymatique de l'urée 842

**Chapitre 31** Introduction aux séparations analytiques 847

- 31A Séparation par précipitation 848

- 31B Séparation par distillation 852

- 31C Séparation par extraction 852

**Encadré 31-1** Dérivation de l'équation 31-3 854

- 31D Séparation par échange d'ions 857

**Encadré 31-2** Les adoucisseurs d'eau ménagers 860

- 31E Séparations chromatographiques 861

**Encadré 31-3** Quelle est l'origine des termes *plateau* et *hauteur de plateau* ? 871

**Encadré 31-4** Établissement de l'équation 31-24 872

**Chapitre 32** La chromatographie en phase gazeuse 887

- 32A Appareillage de chromatographie gaz-liquide 888

- 32B Colonnes de chromatographie gazeuse et phases stationnaires 897

- 32C Applications de la chromatographie gaz-liquide 901

**Encadré 32-1** Identification des métabolites de médicaments dans le sang par GC-MS 903

- 32D La chromatographie gaz-solide 909

**Chapitre 33** La chromatographie liquide à haute performance 912

- 33A Appareillage 913

**Encadré 33-1** LC/MS et LC/MS/MS 920

- 33B La chromatographie de partage 921

- 33C La chromatographie d'adsorption 924

- 33D La chromatographie par échange d'ions 925

- 33E La chromatographie d'exclusion stérique 927

**Encadré 33-2** Séparation des fullerènes par chromatographie 929

- 33F La chromatographie d'affinité 931

- 33G La chromatographie chirale 931

- 33H Comparaison de la chromatographie liquide à haute performance et de la chromatographie gaz-liquide 935

**Chapitre 34** Quelques méthodes de séparation 935

- 34A Les séparations en phase supercritique 935

- 34B La chromatographie planaire 940

- 34C L'électrophorèse capillaire 942

**Encadré 34-1** Barrette d'électrophorèse capillaire pour le séquençage ADN 949

- 34D L'électrochromatographie capillaire 949

- 34E Le fractionnement d'écoulement de champ 952

**Partie VII Aspects pratiques de l'analyse chimique 959**

**Chapitre 35** Analyse des échantillons réels 960

- 35A Les échantillons réels 960

- 35B Choix d'une méthode analytique 962

- 35C L'exactitude dans l'analyse de matériaux complexes

**Chapitre 36** Préparation des échantillons pour l'analyse 970

- 36A Préparation des échantillons de laboratoire 970

- 36B L'humidité dans les échantillons 972

- 36C Dosage de l'eau dans les échantillons 975

**Chapitre 37** Décomposition et dissolution des échantillons 976

- 37A Sources d'erreur lors de la décomposition et de la dissolution 977

- 37B Décomposition d'échantillons par des acides inorganiques en récipient ouvert 977

- 37C Décompositions par micro-ondes 979

- 37D Méthodes de combustion pour décomposer des échantillons organiques 982

- 37E Décomposition de matériaux inorganiques par des fondants 984

**Chapitre 38** Quelques protocoles analytiques 986

- 38A Quelques manipulations préliminaires 987

- 38B Méthodes d'analyse gravimétrique 996

- 38C Titrages acido-basiques 1000

- 38D Titrages par précipitation 1009

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

## Glossaire G-1

**Appendice 1** La littérature de chimie analytique A-1

**Appendice 2** Produits de solubilité à 25°C A-6

**Appendice 3** Constantes d'acidité à 25°C A-8

**Appendice 4** Constantes de formation à 25°C A-10

**Appendice 5** Potentiels rédox standard et potentiels conditionnels A-12

**Appendice 6** Utilisation des exponentielles et des logarithmes A-15

**Appendice 7** Calculs volumétriques utilisant la normalité et la masse équivalente A-19

**Appendice 8** Composés recommandés pour la préparation de solutions étalons de quelques éléments courants A-27

**Appendice 9** Établissement des équations de propagation d'erreurs A-29

**Réponses aux questions et aux problèmes choisis** A-34

**Index** I-1