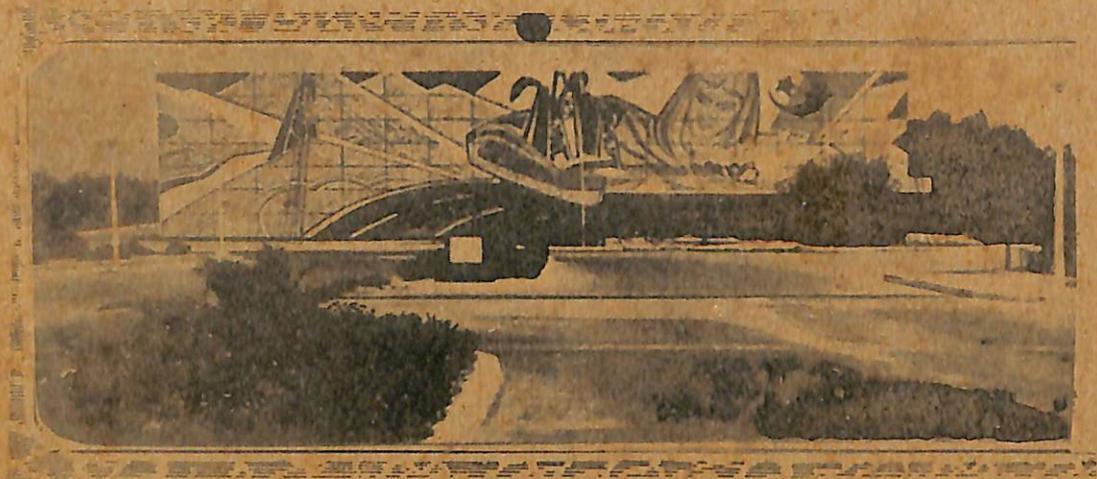


المعهد الوطني للوقود و الكيمياء

INSTITUT NATIONAL DES HYDROCARBURES
ET DE LA CHIMIE



MÉTHODES
PHYSICO-CHIMIQUES
D'ANALYSE

ALGERIE 1981 BOUMERDES

MINISTERE DE L'ENERGIE ET DES INDUSTRIES PETROCHIMIQUE.

INSTITUT NATIONAL DES HYDROCARBURES ET DE LA CHIMIE.

METHODES PHYSICO-CHIMIQUES D'ANALYSE.

Docteurs es sciences chimiques :

AKHMETOV T.S.

KOUNINE B.T.

ALGERIE, BOUMERDES, 1982.

AVANT PROPOS.

Actuellement, on utilise très largement dans les usines et les instituts de recherche scientifique les méthodes physico-chimiques d'analyse; elles permettent de déterminer les teneurs des composants généraux et celles des différentes impuretés. Ces méthodes sont souvent utilisées aussi dans le contrôle automatique à l'industrie.

Le présent ouvrage contient les parties générales du cours "méthodes physique-chimiques d'analyse" (méthodes spectrophotométrique par absorption, néphélométrique et turbidimétrique, photométrique, polarographique, électrogravimétrique et coulométrique, etc) qui correspondent au programme du cours en vigueur à l'INH. Les parties "méthodes spectrophotométrique par émission et méthode chromatographique sont faites dans les cours spéciaux; à cette effet, elles ne sont pas entrées dans le présent ouvrage.

Ce cours est destiné aux étudiants chimistes de la spécialité "chimie analytique" qui ont assimilé le programme de la chimie analytique "classique" et de la chimie physique. Il peut être recommandé aussi aux étudiants d'autres spécialité de l'INH.

Cet ouvrage sera utile à l'enseignement du 3^{ème} cycle de chimie analytique.

Les remerciement chaleureux sont à M^{lle} SARDI Professeur de la chaire de "chimie appliquée" de l'INH à bien voulu corriger la langue française de ce cours.

AUTEURS.

- 5 -

INTRODUCTION.

Les sens des méthodes d'analyse physico-chimiques fondées par MENDELEEV, KOURNAKOV, VANT - HOFF et des autres consiste en l'étude de la relation entre la composition et les propriétés des systèmes chimiques équilibrés.

Les résultats des ces recherches sont représentés dans le diagramme composition propriété.

L'étude de ces diagrammes donne la possibilité de déterminés la formation des combinaisons chimiques nouvelles stables et instables entre les composants étudiés; d'étudier l'influence des composants sur la propriété de tout le système considéré.

Les méthodes d'analyse physico-chimiques peuvent être directes et indirectes; dans les méthodes d'analyse directes, telle ou telle propriété est employée pour le détermination de la teneur en substance à analyser, d'après le diagramme composition-propriété.

Habituellement cet diagramme est tracé sous forme d'une courbe d'étalonnage pour un domaine des concentrations.

Dans les méthodes d'analyse indirectes telle ou telle propriété est utilisée pour la détermination de la fin de la réaction chimique du réactif avec le composé à doser. Dans ce cas la propriété sont comme ^{indicateur} spécifique pour le dosage volumétrique d'un composé.

LES METHODES PHYSICO-CHIMIQUES D'ANALYSE ONT DES PARTICULARITES SPECIFIQUES.

à savoir :

1. La haute sensibilité, qui est 10^{-4} - 10^{-5} et peut être $10^{-10}\%$ de la substance à analyser.
2. La précision des méthodes physico-chimiques d'analyse.
3. La rapidité de la définition.
4. La possibilité du contrôle ininterrompu de la production.
5. La possibilité d'automatisation, car on peut utiliser les appareils, de mesures pour signaler la concentration et d'autres propriétés du processus chimiques.

En fonction du fait qu'elles propriétés sont utilisées on distingue les groupes suivants des méthodes d'analyse physico-chimiques :

- 1). Méthodes d'analyse électrochimiques, basées sur les mesures des grandeurs électriques comme: l'intensité du courant, la quantité d'électricité, la conductivité, le potentiel de l'électrode;
- 2). Méthodes d'analyse optiques, basées sur la mesure des grandeurs optiques : l'intensité de la coloration, les spectres d'émission et d'absorption.
- 3). Méthodes d'analyse radiochimiques utilisant la mesure de la radioactivité.
- 4). Méthodes d'analyse chromatographiques basées sur la mesure des grandeurs d'absorption sélective des substances dissoutes par un absorbant.
- 5). Méthodes d'analyse masse-spectrométriques basées sur la détermination des atomes ionisés, molécules et radionucléides sous l'action combinée des champs magnétiques et électriques et etc.....

D'après la sensibilité, la première place est occupée par les méthodes de masse-spectrale et de radioactivation, spectrophotométrique, polarographique, etc.....

Un tableau illustrant la sensibilité de chaque méthode physico-chimiques et chimique permet d'apprécier celle-ci.

Tableau 1.

Méthodes d'analyse :	sensibilité de la détermination de certains éléments, en ‰
Volumétriques	10^{-1}
Gravimétrique	10^{-2}
Spectroscopiques et photocolorimétriques	$10^{-3} - 10^{-5}$
Fluorométriques	$10^{-6} - 10^{-7}$
Cinétiques	10^{-8}
Radiochimiques	$10^{-8} - 10^{-10}$

Par exemple : on peut déterminer quantitativement l'aluminium par le titrage ampérométrique, si la teneur en aluminium dépasse 0,2 mg/ml ;
 par la méthode photométrie de flamme 0,02 mg/ml ;
 par la méthode spectrale - 0,0002 mg/ml ;
 par la méthode spectrophotométrique - 0,000002 mg/ml ;
 et par la méthode radiochimique - 0,0000002 mg/ml ;

Autrement dit la sensibilité des méthodes citées dépasse celle du titrage ampérométrique approximativement en 10, 1000, 100000 et 10.000.000 fois. Parfois par les méthodes d'analyse „classique" on peut atteindre la précision égale à 0,02‰.

En effectuant ces analyses par les méthodes physico-chimiques on atteint des erreurs d'ordre 5 - 10‰.

CLASSIFICATION DES METHODES D'ANALYSE ELECTROCHIMIQUES.

Proposée par KOZLOSKI H. en 1956. Les méthodes d'analyse électrochimiques se divisent en 3 groupes, sur la considération des processus ayant lieu sur l'électrode.

1. Les méthodes utilisant la mesure des grandeurs, qui sont liées avec les concentrations du composant déterminé, sous le passage du courant électrique (potentiométrie, titrage potentiométrique).

2. Les méthodes utilisant pour le dosage quantitative le passage du courant électrique, qui est accompagné par l'électrolyse.

Ces sont - électrolyse, la polarographie et le titrage ampérométrique, la coulométrie.

3. Les méthodes utilisant le passage du courant électrique à travers l'électrolyte sans électrolyse (conductimétrie et titrage conductimétrique).

CLASSIFICATION DES METHODES D'ANALYSE OPTIQUES.

Elles sont basées sur l'interaction de la substance avec l'énergie électromagnétique. Les rapports entre la substance et les parties du spectre électromagnétique sont différents. C'est pourquoi on distingue :

- 1). Spectrophotométrie par émission;
- 2). Spectrophotométrie par absorption de la lumière;
- 3). Néphélométrie et turbidimétrie;
- 4). Analyse fluorescente;
- 5). Spectres RAMAN;
- 6). Réfractométrie;
- 7). Surface de la révolution de la lumière polarisée, etc.....

CHAPITRE I

I. SPECTROPHOTOMETRIE PAR ABSORPTION.

I. BASES THEORIQUES DE L'ANALYSE SPECTROPHOTOMETRIQUE PAR ABSORPTION.

On désigne sous le nom d'absorptiométrie ou de spectrophotométrie par absorption de la lumière une méthode très générale dont le principe est le suivant : un faisceau de lumière de longueur d'onde donnée traverse la solution (parfois le gaz ou même le solide) à analyser. Il se déroule l'interaction des molécules d'une substance avec l'énergie électromagnétique.

$$M + h\nu = M^*$$

où M - molécule à l'état fondamental

$h\nu$ - énergie du quantum ($h = 6,62 \cdot 10^{-27}$ érg/S).

M^* - molécule à l'état excité.

Les radiations électromagnétiques peuvent être caractérisées par l'un ou l'autre des paramètres suivants :

Longueur d'onde (λ - m, cm, mm, μ , nm, (m μ), Å) - longueur d'une onde.

Nombre d'onde ($\bar{\nu}$ ou σ) - nombre d'onde par unité de longueur (cm $^{-1}$).

Fréquence (ν - s $^{-1}$) - nombre de vibrations par unité de temps.

Ces paramètres sont liés entre eux par les relations :

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$$

$$\nu = \frac{c}{\lambda}$$

où c représente la vitesse de la lumière ($c = 3 \cdot 10^{10}$ cm/s). Les valeurs de λ et de ν dépendent de la nature du milieu. Les unités de longueur d'onde sont les suivantes :

L'Angström (Å) = 10^{-10} m = 10^{-8} cm.

Le micromètre (μ m) ou micron (μ) = 10^{-6} cm.

Le nanomètre (nm) = 10^{-3} micron = 10^{-9} m.

Au point de vue des intervalles de longueurs d'ondes les radiations sont divisées comme suit :

λ	10^{-3} nm -	Rayons cosmiques
	10^{-2} à 10^{-1} nm -	Rayons γ
	0,1 à 10 nm -	Rayons X
	10 à 400 nm -	Ultra violet
	400 à 750 nm -	Visible .
	0,75 à 1000 μ -	Infra-Rouge
	0,1 à 10^4 cm -	ondes centimétriques et hertziennes.

La fréquence s'exprime en vibrations par seconde ou en cycles par secondes (C/S), l'unité correspondante étant connue sous le nom de Hertz (Hz), de même on emploie souvent le mégacycle par seconde ou mégahertz avec $\mu\text{C/s} = \text{MHz} = 10^6 \text{ C/S}$.

Quand une molécule ^{émet} ou absorbe un photon, son énergie décroît ou croît avec la variation de l'un des nombres quantiques. Dans un atome, une variation de l'énergie électronique donne naissance à une seule raie spectrale. Dans une molécule, au contraire, une telle variation s'accompagne généralement d'un accroissement ou d'une diminution des énergies de vibration et de rotation, ce qui entraîne l'apparition d'un système de bandes ou de spectre d'absorption.

L'énergie émise ou absorbée d'une molécule (E_{mol}) peut être présentée comme la somme de s trois membres, à savoir : l'énergie de rotation de la molécule (E_{rot}), l'énergie de vibration des atomes (E_{vib}), l'énergie de mouvement des électrons ($E_{\text{él}}$), et celle de translation

$$E_{\text{mol}} = E_{\text{rot}} + E_{\text{vib}} + E_{\text{él}} + E_{\text{trans}}.$$

L'énergie de translation n'est pas quantifiée et n'intervient pas en spectroscopie. Les énergies de vibration des atomes, de rotation de la molécule et l'énergie des électrons sont quantifiées. C'est pourquoi l'apparition des bandes dans un spectre et le type de spectre d'absorption dépend de l'ordre de grandeur du quantum $h\nu$.

L'excitation des niveaux rotationnels se déroule déjà au cours de l'absorption du rayon infra-rouge. L'énergie, d'excitation des ces niveaux ne dépasse pas 3 kcal/mol, on peut la comparer avec l'énergie de mouvement thermique. Par conséquence, une partie des niveaux rotationnels excités sont occupés déjà aux températures ordinaires.

L'énergie d'excitation des niveaux de vibration peut atteindre 10 kcal/mol, cette grandeur dépasse l'énergie de mouvement thermique. Les bandes correspondants à l'excitation des niveaux vibrationnels apparaissent au spectre infra-rouge proche. Ce spectre correspond à l'excitation des niveaux de rotations-vibrations.

L'augmentation de l'énergie des quautums de la lumière provoque l'excitation des niveaux électroniques et l'apparition des bandes d'absorption dans le spectre visible ou ultraviolet.

2. Loi de Lambert - Beer.

Si un faisceau de lumière monochromatique d'une intensité I_0 frappe une couche homogène de quelque substance, une partie de ce faisceau (d'une intensité I_r) sera réflétée, une autre partie (I_a) sera absorbée et une troisième partie (I) traversera la couche. On aura :

$$I_0 = I_r + I_a + I \quad (I - 1).$$

En présence de solution aqueuses, sur lesquelles on opère habituellement en colorimétrie, la valeur de I_r est faible comparativement aux valeurs de I_a et de I ; on peut la négliger sans commettre d'erreur appréciable. On a alors :

$$I_0 = I_a + I \quad (I - 2).$$

On peut mesurer directement l'intensité du faisceau de lumière initiale (I_0) et l'intensité du faisceau de lumière traversant la solution. Le degré d'absorption du faisceau lumineux par une solution est différent pour les radiations dont les longueurs d'onde sont différentes. C'est pourquoi un corps qui absorbe des radiations dans le spectre visible est souvent coloré. La couleur d'une solution dépend de la partie de la lumière blanche qui n'est pas absorbée par la solution. On peut dire que cette couleur est complémentaire de la couleur absorbée. Par exemple, une solution qui absorbe une partie de la lumière jaune ($\lambda = 545 - 580 \text{ nm}$) est colorée en bleu pour l'observateur.

Le tableau 2 fait correspondre à chaque couleur absorbée la couleur complémentaire qui est la couleur de la substance.

Tableau 2.

Couleurs absorbées et couleurs complémentaires.

Longueurs d'onde absorbées en nm	Couleur absorbée par la corps	Couleurs du corps (couleur complémentaire)
400 - 420	Violet	Jaune verdâtre
420 - 445	Bleu indigo	Jaune
445 - 490	Bleu	Orange
490 - 510	Bleu - Vert	Rouge
510 - 530	Vert	Pourpre
530 - 545	Vert - Jaune	Violet
545 - 580	Jaune	Bleu - indigo
580 - 630	Orange	Bleu
630 - 720	Rouge	Bleu - Vert

Si un corps absorbe plus d'une couleur, il apparait terne car sa couleur devient un mélange de couleurs complémentaires.

La valeur de I_2 (vois l'équation (I - 2)) dépend presque exclusivement de l'excistance dans la solution de molécules ou d'ions de la substance colorée absorbant la lumière beaucoup plus fortement que le solvant correspondant (l'eau, alcool etc).

Ainsi, en traversant la solution, le faisceau lumineux perd une partie de son intensité. Cette fraction est d'autant plus importante que le nombre de molécules ou d'ions de la substance colorée correspondante est plus élevé. Mais la quantité de ces molécules ou ions frappés par la lumière et, par conséquent, le degré de diminution de son intensité dépendent évidemment, en plus de la nature de la substance absorbante la lumière, de la concentration (C) et de l'épaisseur de la couche (l) de la solution traversée par la lumière.

Les lois de l'absorption ont été formulées en 1760 par LAMBERT, puis Bouguer. D'après cette loi, un faisceau monochromatique de longueur d'onde λ et l'intensité I traversant un milieu homogène d'épaisseur $d\ell$ est absorbé selon l'équation :

$$-dI = kI d\ell$$

Dans le cas des solutions, cette absorption est aussi proportionnelle à la concentration de la substance absorbante dissaute comme le remarque Beer (1852).

$$-dI = \epsilon I c d\ell$$

L'intensité I transmise à pravers une couche de solution d'épaisseur l s'écrit donc après intégration :

$$I = I_0 \cdot 10^{-\epsilon c l}$$

soit sous une forme logarithmique équivalente comme sous le nom de loi de LAMBERT - Beer.

$$\lg \frac{I_0}{I} = \epsilon l c$$

Le terme logarithmique de cette expression définit la densité optique (ou extinction)

$$D = \lg \frac{I_0}{I}$$

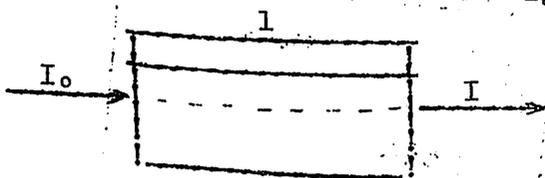


Fig 1. Absorption de la lumière par la solution.

tandis que le rapport de l'intensité transmise I à l'intensité incidente I_0 est appelé transmission $T = \frac{I}{I_0}$. La loi de LAIBERT -- Beer peut être formulée comme suit : la densité optique d'une solution est proportionnelle au produit de la concentration de la substance absorbant la lumière par l'épaisseur de la couche de solution.

$$D = \xi l C \quad (I - 3)$$

La valeur ξ est une constante qui dépend de la nature de la substance absorbante et de la longueur d'onde de la lumière. Si la concentration C est exprimée en moles par litre, cette constante s'appelle coefficient d'extinction molaire de la solution. Si la concentration est exprimée en grammes par litre ξ s'appelle coefficient d'extinction spécifique.

Le sens physique de ξ est le suivant : si $l = 1$ cm et $c = 1$ mole/litre, alors $D = \xi$, donc le coefficient d'extinction molaire est la densité optique d'une solution quand $l = 1$ cm et $C = 1$ mol/litre.

L'expression graphique de la loi de LAIBERT -- Beer présente une ligne droite sur le graphique $D = f(c)$ (Fig.2).

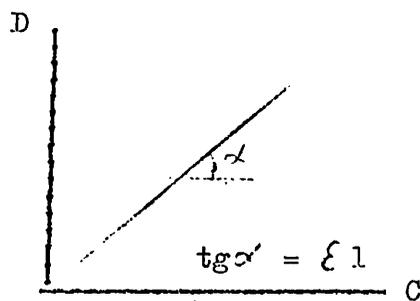


Fig.2.

3. LOI D'ADDITIVITE DES DENSITES OPTIQUES.

Il est important de noter que les densités optiques sont additives. D'après cette loi, la densité optique d'un mélange est égale à la somme des densités optiques de chacune des substances absorbantes :

$$D = \sum D_i = D_1 + D_2 + \dots + D_n.$$

où D_1, D_2, \dots, D_n - densités optiques des substances différentes dans une même solution.

Donc, l'équation (I - 3) peut être écrite sous la forme suivante :

$$D = l (\xi_1 C_1 + \xi_2 C_2 + \dots + \xi_n C_n) \quad (I - 4).$$

Autrement dit, l'absorption de la lumière par une substance ne dépend pas de la présence d'autres substances dans la même solution.

4. VALIDITE DE LA LOI DE LAMBERT - BEER.

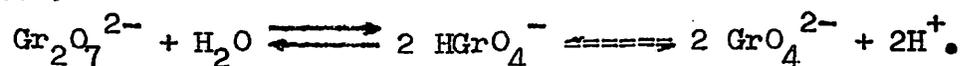
D'après l'équation (I - 3) la dépendance entre la densité optique et la concentration est linéaire. Mais l'expérience montre que la loi de LAMBERT - Beer n'est vérifiée rigoureusement que dans les conditions suivantes:

1. La lumière incidente doit être monochromatique. Si cette condition n'est pas réalisée, on a pour deux longueurs d'ondes voisines λ_1 et λ_2 :

$$D_1 = \epsilon_{\lambda_1} Cl \quad \text{et} \quad D_2 = \epsilon_{\lambda_2} Cl.$$

La loi de Beer n'est pas vérifiée pour l'ensemble du faisceau polychromatique du fait que ϵ_{λ_1} et en général différent de ϵ_{λ_2} .

2. Le faisceau lumineux doit être parallèle.
3. La concentration C de la substance colorée ne doit pas être trop élevée.
4. La loi n'est pas suivie dans le cas des solutions fluorescentes ou de suspensions.
5. La température ne doit pas varier.
6. Le système (la solution) à analyser doit être chimiquement stable. Par exemple, au cours de la dilution de la solution de $K_2Cr_2O_7$ se déroulent les processus suivants :



Mais $\epsilon_{Cr_2O_7^{2-}}$ et $\epsilon_{CrO_4^{2-}}$ sont différents. En pratique, pour vérifier la validité de la loi de LAMBERT - Beer au cours de la dilution, on trouve la diminution relative de l'intensité lumineuse absorbée (Δ).

$$\Delta = \frac{D - D_n}{D}$$

- où D - la densité optique d'une solution, dont la concentration est C.
 D_n - la densité optique de la même solution, dont la concentration est c/n ,
 où n - la dilution (n = 2, 3, 4,).

On mesure la densité optique en utilisant pour la première solution une cuve dont l'épaisseur est égale à l et pour la deuxième solution - l . n. Si la solution suit la loi (D) doit être égale D_n ou $\epsilon Cl = \epsilon \frac{c}{n} \cdot l \cdot n$. Dans ce cas $\Delta = 0$. Si $D \neq D_n$, alors $\Delta \neq 0$. Il y a un écart par rapport de la loi de LAMBERT - Beer.

5. ANALYSE QUALITATIVE.

Les mesures de densité optique permettent de tracer le spectre d'absorption caractéristique des substances absorbantes, en étudiant les variations du coefficient d'extinction molaire avec la longueur d'onde du rayonnement incident (fig.3.)

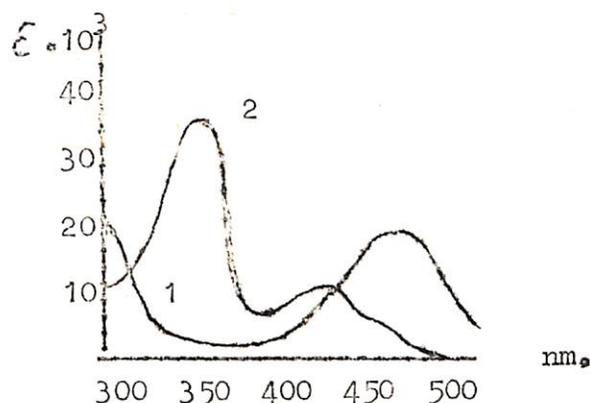


Fig.3. Spectre d'absorption des ditiocarbominates de cuivre (1) et de nickel (2) dans le tétrachlorure de carbone.

Dans l'infra-rouge, les spectres présentent des bandes d'absorption étroites dont les positions sont spécifiques de la structure des molécules puisque sont seules possibles les transitions de faible énergie au niveau des électrons de liaison. Leur intérêt pratique est considérable pour l'identification des composés organiques, l'une des réalisations les plus spectaculaires concernant l'analyse des hydrocarbures naturels. Au contraire, l'absorptiométrie infra-rouge se prête mal à l'analyse des composés minéraux car l'eau, leur solvant habituel, présente une forte absorbance qui masque les bandes du soluté, c'est seulement avec la technique du pastillage que se sont développées les applications, encore que la méthode soit surtout utilisée à des fins structurales plutôt qu'analytiques.

Dans l'ultra-violet et le visible les bandes sont larges en raison d'un plus grand nombre de transitions entre des niveaux voisins d'énergie. Les spectres manquent de détails et se prêtent moins bien aux caractéristiques. Remarquons d'ailleurs que les spectres du visible présentent peu d'intérêt puisque la couleur se suffit à elle-même comme moyen d'identification.

6. ANALYSE QUANTITATIVE.

En analyse quantitative, la situation est inversée, les applications étant très limitées du côté de l'infra-rouge vu les difficultés rencontrées (énergies mises en jeu toujours faibles et diffusion importante n'obéissent pas à la loi de LAMBERT). Dans l'ultra-violet et la région du visible la technique est au contraire facile à mettre en oeuvre et constitue l'une des plus importantes méthodes d'analyse comme nous allons le voir.

L'analyse quantitative est basée sur la loi de LAMBERT - Beer.

$$D_{\lambda} = \epsilon_{\lambda} l C.$$

Comme la transmission $T = \frac{I}{I_0}$ varie dans l'intervalle $1 \geq T \geq 0$, la densité optique $D = -\lg T$ peut prendre n'importe quelles valeurs positives $\infty \geq D \geq 0$. L'équation (I - 3) montre que les paramètres générales de la détermination photométrique sont : la longueur d'onde de mesure, l'épaisseur de la couche absorbante, la concentration de la substance colorée, la densité optique mesurée, etc...). Le choix des paramètres correspondants à l'analyse est très important.

7. CONDITIONS OPTIMALES DE L'ANALYSE PHOTOMETRIQUE PAR ABSORPTION.

a) Longueur d'onde.

Pour une détermination analytique on utilise d'habitude la longueur d'onde qui correspond à l'absorption maximale. Si un spectre consiste en plusieurs bandes, on choisit la bande la plus intensive, le travail dans la domaine d'absorption maximale donne la sensibilité maximale. D'autre côté, il faut remarquer que le maximum plat est plus préférable au point de vue de la précision de l'analyse. Dans le cas de l'utilisation du maximum aigu, la petite différence de λ provoque une grande variation de l'extinction et par suite, les erreurs dans la mesure de la densité optique. De la même façon, on ne recommande pas de travailler sur la montée d'escarpé ou sur la descente d'escarpé d'un maximum d'absorption. Il est désirable encore que la sensibilité maximale d'un récepteur de radiation corresponde à la longueur d'onde de la bande absorbée. La réalisation pratique de toutes ces conditions est difficile.

b) Transmission (densité optique)

Dans la photocolorimétrie, l'appareil de mesure d'habitude à une erreur constante dans tout l'intervalle des valeurs de T, donc les erreurs dans l'unité de l'extinction ΔD sont différents. C'est pourquoi au point de vue du calcul des erreurs de mesure il est plus commode d'utiliser la transmission. La fig 4 montre qu'à une même erreur absolue de ΔT, l'erreur absolue de la concentration de substance à analyser augmente avec la croissance de la concentration de solution (ΔC₂ > ΔC₁, alors que ΔT₂ = ΔT₁).

L'erreur relative Δc/c diminue avec la croissance de la concentration et au contraire, augmente grâce à l'augmentation de l'erreur absolue. L'erreur minimale d'un dosage peut être prévue sur la base de l'équation suivante :

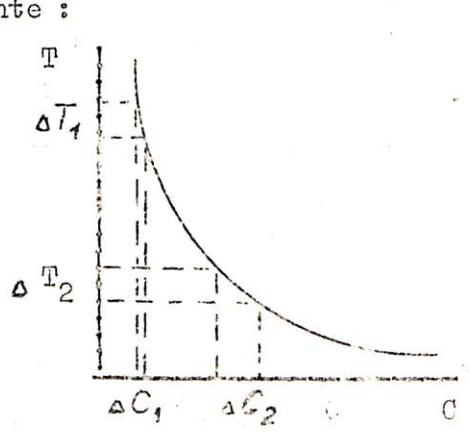


Fig 4. Dépendance T = f(c)

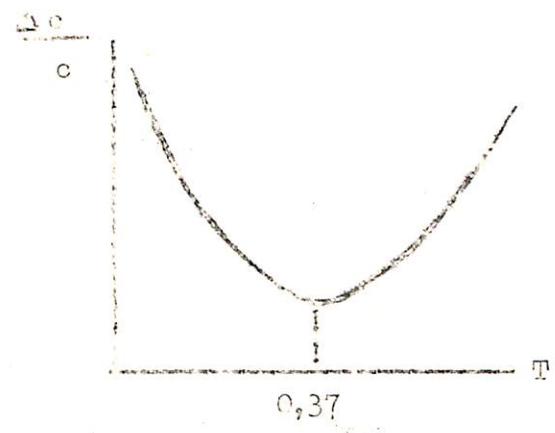


Fig.5 Dépendance de l'erreur relative et la fonction de la transmission.

$$c = - \frac{\lg T}{\epsilon l}$$

En différenciant cette équation, on tire :

$$dc = - \frac{dT}{2,3 T \epsilon l}$$

D'où $\frac{dc}{c} = \frac{\frac{dT}{T}}{\epsilon l \cdot 2,3 T \lg T} = \frac{dT}{\ln T}$

Donc $\left[\frac{\Delta c}{c} = \frac{\Delta T}{T \ln T} \right] \quad (I - 5)$

En prenant des valeurs différents de T, lorsque la valeur de ΔT est fixée, on peut calculer les erreurs relatives pour tout l'intervalle des valeurs de T (de 0 à 1). Les résultats de tels calculs se présentent sur la fig. 5. On peut voir que l'erreur relative augmente très vite dans le domaine des grandes et petites valeurs de T. Dans le domaine des valeurs moyennes de T la courbe a un minimum. Pour trouver le point minimal, on trouve la différentielle de l'équation (I - 5) d'après T, lorsque $\Delta T = \text{const.}$

$$\frac{\partial \left(\frac{\Delta c}{c} \right)}{\partial T} = - \frac{(\ln T + T \frac{1}{T}) \Delta T}{(T \ln T)^2} = - \frac{(\ln T + 1) \Delta T}{(T \ln T)^2} = 0$$

Parce que $\Delta T \neq 0$, il est évident que $\ln T + 1 = 0$ (I - 6)

D'où $\ln T = -1$ et $2,3 \lg T = -1$ et $-\lg T = D = 0,435$.

La meilleure concentration à utiliser, d'après ce calcul, correspond donc à une densité optique de 0,434. Mais dans ce calcul ne sont pas utilisées d'autres erreurs de mesure. Le calcul précis et l'expérience montrent que la grandeur optimale de D correspond à 0,6 + 0,7.

En ce qui concerne le dosage colorimétrique du manganèse, par exemple, la concentration de la solution d'examen sera :

$$C = \frac{D}{\epsilon l} = \frac{0,6}{2420 \cdot 1} = 2,48 \cdot 10^{-4} \text{ mole/litre.}$$

C'est pourquoi, dans le cas des solutions concentrées, il est généralement nécessaire de diluer la solution à doser ou on peut utiliser la méthode différentielle.

L'expérience montre que les erreurs admissibles d'un dosage ne représentent qu'un ordre de grandeur des densités optiques comprises entre 0,3 et 1.

c) L'épaisseur de la couche absorbante (choix de la cuve).

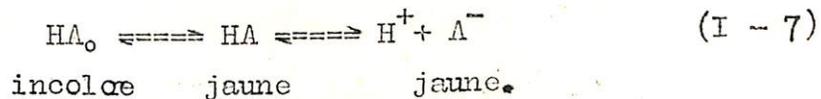
L'équation de LAMBERT-BOUGUER-Beer montre que plus l'épaisseur de la couche absorbante est grande plus l'extinction (D) est élevée et, par conséquent, l'analyse, correspondante est plus sensible. Il en résulte qu'il est plus commode d'utiliser des cuves avec une grande épaisseur de la couche absorbante mais les pertes par dispersion augmentent aussi. C'est pourquoi pour l'analyse photométrique on n'utilise pas les cuves dont l'épaisseur dépasse 5 cm.

d) Influence du PH du milieu et de la concentration de la substance analysée.

Les conditions dans lesquelles la méthode colorimétrique est applicable se fondent sur l'aptitude de la solution d'un composé considéré à se soumettre à la loi de LAMBERT - Beer. Or, cette loi est valable pour une quantité de concentrations comprises entre des limites très éloignées, mais seulement à condition que la structure des ions colorés ne se modifie pas lorsque la concentration varie. Ceci est vrai, par exemple, pour la solution de permanganate, de chromates, de beaucoup de colorants organiques, etc.

Toutefois, il arrive qu'au moment où la concentration varie, la substance colorée subit quelque transformation chimique qui influe sur la teinte. Dans de tels cas, les solutions du corps considéré n'obéissent pas à la loi de LAMBERT - Beer. Ceci se manifeste par le fait que le coefficient d'extinction molaire ϵ qui, conformément à la loi évoquée, doit être une valeur constante pour la substance envisagée en réalité varie avec le changement de concentration.

Examinons, par exemple, l'acide picrique ($C_6H_2(NO_2)_3OH$). C'est un acide organique faible. Représentons le schématiquement par la formule simplifiée HA. Les équilibres suivants s'établissent au cours de la dissolution de cet acide :



La constante de dissociation de l'acide picrique est calculée d'après l'équation suivante :

$$K = \frac{[H^+][A^-]}{[HA_0]}$$

On voit d'après cette équation qu'en diluant la solution d'acide picrique, ses molécules incolores HA_0 doivent être éliminées de la solution, tandis que les anions A^- colorés en jaune s'accumulent.

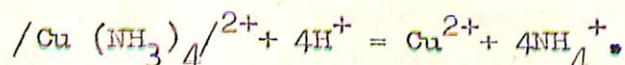
Si l'épaisseur de la couche de solution vient à se réduire de moitié, la lumière, en traversant la solution, rencontrera sur son parcours exactement deux fois moins de molécules (ions) absorbant la lumière. Le même fait se produit lorsque la concentration de la solution diminue elle aussi de moitié, au cas où il s'agit de substance obéissante à la loi de LAMBERT - Beer. Au contraire, lorsque la solution d'acide picrique se trouve être diluée, l'équation (I - 7) est rompu.

La concentration des anions A^- diminue au point qu'il y en a moins de la moitié. Donc, la substitution réciproque telle qu'elle s'opère en appliquant la méthode colorimétrique, est impossible ici. Il faut en dire autant à propos de la plupart d'autres cas où l'équilibre est rompu entre des formes quelconque diversement colorées de la substance considérée, quand les concentrations des solutions varient.

La substance colorée peut aussi ne pas obéir à la loi de LAMBERT-Beer à cause de l'hydrolyse du corps correspondant, renforcée par la dilution de la solution. On sait qu'il est possible de prévenir l'hydrolyse en réglant le PH de la solution. Il est également nécessaire de tenir compte de l'influence du PH dans d'autres cas. Par exemple, le couleur de la solution d'acide picrique doit évidemment dépendre très fortement du PH de la solution.

Lorsque le PH augmente, la concentration des anions colorés doit croître. D'une façon analogue, le PH du milieu influe sur la coloration lorsque la substance considérée est un acide faible avec des anions colorés, ou une base faible avec des cations colorés.

Ainsi, par exemple, le complexe $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, lorsque la solution est acidulée, se décompose conformément à l'équation suivante :



de sorte que la couleur bleue intense de la solution passe en azur pâle.

e) La sensibilité et la précision de l'analyse photométrique.

La sensibilité des méthodes photométriques par absorptions est assez grande. Calculons, par exemple, la limite de sensibilité du dosage de manganèse par „colorimétrie” de l'ion MnO_4^- à 545 nm ($\epsilon = 2420$). En utilisant des cuves d'épaisseur de 5 cm, pour $D_{min} = 0,01$, on a limite de sensibilité $= \frac{0,01}{5 \cdot 2420} = 8,26 \cdot 10^{-7}$ mole/l. On peut voir donc que la méthode colorimétrique est parfaitement adaptée au dosage des traces.

La précision des méthodes d'analyse photométriques dépend des propriétés individuelle des substances à analyser, de l'appareil utilisé et d'autres facteurs. En général la précision des méthodes photométriques est égale à 1 - 2 %.

8. Méthodes générales utilisées dans l'analyse photométrique et spectrophotométrique.

Pour pouvoir déterminer la concentration d'une solution à étudier en comparant les colorations de celle-ci et d'une solution étalon, il faut que les deux solutions se trouvent dans des conditions absolument analogues. En raison de cela on opère les dosages colorimétriques de la façon suivante.

- 1. On ajoute à la solution étalon les mêmes réactifs dans la même ordre de succession et dans les mêmes quantités qu'à la solution à étudier.
- 2. La réaction doit s'opérer simultanément dans les deux solutions, car la teinte change très souvent avec le temps.
- 3. Au cas où la solution à étudier contient des ions étrangers influant sur la coloration, et si cette influence ne peut en aucune façon être éliminée, il faut introduire des quantités à peu près semblables de ces ions dans la solution étalon. Il va de soi que si la coloration, en raison de la présence d'ions étrangers, devient trop intense, le dosage colorimétrique peut en général devenir impossible.
- 4. Les couleurs de la solution à étudier et de la solution étalon sont comparées dans des récipients absolument identiques, fabriqués avec de verre de la même espèce. En outre, les deux solutions doivent recevoir absolument le même éclairage. Étant donné que l'œil ne peut pas apprécier quantitativement les différences existantes entre l'intensité des couleurs des solutions comparées, on s'efforce, en colorimétrie visuelle, de rendre ces teintes identiques.

Connaissant la façon d'obtenir l'égalité des colorations, il n'est pas difficile non plus de calculer la concentration cherchée de la solution à étudier. D'après le procédé employé pour obtenir l'égalité des teintes, on distingue quatre méthodes visuelles de colorimétrie.

Parmi elles la méthode de comparaison de séries étalons, la méthode de titrage colorimétrique comme avantage le fait qu'elles peuvent être appliquées au cas où le système n'obéit pas à la loi de LAMBERT - Beer. D'autres méthodes telles que la méthode de dilution et la méthode de compensation font obéir le système à cette loi.

I. Méthodes de comparaison visuelle.

I.a) Méthode de comparaison à une série d'étalons.

Pour appliquer cette méthode, on prépare une série des solutions dont les concentrations en élément à doser vont graduellement en croissant.

Ainsi, par exemple, pour doser le cuivre d'après ce procédé, on verse, en les mesurant exactement, dans une série éprouvettes identiques des quantités graduellement croissantes d'une solution étalon de CuSO_4 . On agit sur ces quantités, pour transformer les ions Cu^{2+} en ions $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ de teinte plus intense, par des volumes égaux du réactif correspondant (NH_4OH), on les dilue avec de l'eau jusqu'à obtenir un volume identique. On obtient ainsi une échelle colorimétrique montrant quelles coloration correspondent à diverses concentrations du cuivre dans la solution.

De même, on traite la solution à étudier par une solution de NH_4OH , en la diluant par la suite avec de l'eau, dans des conditions tout à fait analogues. On compare la coloration obtenue de cette façon avec celle des solutions étalons de l'échelle.

Lorsque les solutions comparées sont dans des conditions tout à fait semblables, à des teintes identiques correspondent des teneurs égales en cuivre. Par exemple, s'il se trouve que la solution à étudier est colorée de la même façon qu'une solution étalon contenant 4,0 mg de Cu^{2+} dans 20 ml, ceci montre qu'il y a autant de Cu^{2+} dans 20 ml de solution étudiée. Si cette dernière est colorée plus intensément qu'en présence de 4 mg mais plus faiblement qu'en présence de 4,5 mg, on peut admettre que la quantité de Cu^{2+} présente est une moyenne comprise entre ces valeurs, c'est-à-dire qu'elle s'élève à peu près à 4,25 mg de 20 ml.

Etant donné qu'en utilisant la méthode de comparaison de séries étalons, on opère sur des concentration identiques dans la solution étalon et dans celle à étudier, ce procédé peut aussi être appliquée à des substances n'obéissant pas à la loi de LAMBERT - Beer. Il a l'avantage de la simplicité et aussi de la rapidité de l'exécution des analyses. Toutefois, il va de soi que cette constatation n'est juste qu'à condition que les dosage soient réalisées en masse. Pour des dosages uniques, la dépense de temps consacré à l'établissement de l'échelle ne se justifie pas suffisamment.

La méthode examinée n'est pas très commode, en particulier si la coloration correspondant à l'essai est instable et si elle change avec le temps par suite de variations chimiques quelconques de la substance colorée. Une telle instabilité de la teinte rend indispensable le contrôle fréquent de l'échelle et le renouvellement de celle-ci. Parfois, on réussit à pallier cet inconvénient et réalisant l'échelle non pas à partir du composé coloré considéré, mais en utilisant quelques autres substances ayant une coloration semblable, mais qui sont plus stables au point de vue chimique.

Ainsi, par exemple, les couleurs offertes par le méthylorange en présence de divers ^{valeurs} du PH peuvent être très bien imitées en mélangeant dans des proportions différentes les solutions de $FeCl_3$ et $Co(NO_3)_2$. On obtient ainsi une échelle colorimétrique très stable. Parfois, au lieu d'utiliser une série de solutions étalons, on recourt à des verres colorés (photofiltres), choisis à bon escient, ou même à des échelles colorées imprimées sur papier. On ne doit se servir de ces dernières qu'au cas où l'on peut se satisfaire d'une précision relativement peu élevée du dosage.

Lors de l'établissement de l'échelle colorimétrique, on choisit d'habitude la concentration minimum de l'élément à doser en adoptant une valeur voisine du seuil de sensibilité de la réaction considérée. Quand à la concentration maximum, elle ne doit pas dépasser plus de 20 fois la concentration minimum. En effet, pour des colorations trop intenses, leur comparaison faite en appliquant la méthode visuelle est loin d'être sûre.

Le choix du fond sur lequel s'opère la comparaison visuelle des colorations est très important. On ne doit pas examiner les solutions colorées en prenant comme fond une fenêtre vivement éclairée. En pareil cas, l'oeil recevrait beaucoup de lumière et il se fatiguerait très rapidement. La meilleure façon de comparer les tentes consiste à opérer sur un fond de verre opale ou de papier blanc dans une chambre claire avec lumière diffuse.

L'opération est facilitée en utilisant un comparateur (fig. 6).

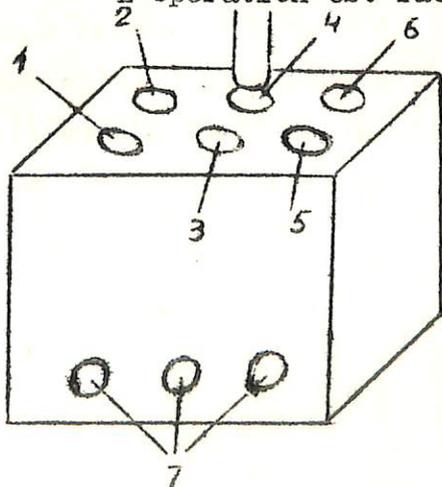


Fig. 6. Schéma d'un comparateur.
1, 2, 3, 4, 5, 6 - alvéoles pour éprouvettes ;
7 - orifices horizontaux.

son emploi est également commode en ce sens qu'il permet d'éliminer l'influence exercée sur le résultat du dosage par la propre teinte d'une solution à étudier. On opère de la façon suivante : placer dans l'alvéole (4) du comparateur une éprouvette contenant la solution à étudier colorée par le réactif. Introduire dans l'alvéole (3), située en face, une éprouvette identique avec de l'eau. Placer dans les alvéoles (2) et (6) les éprouvettes renfermant les solutions étalons correspondantes de l'échelle, et dans les alvéoles (1) et (5) la solution à étudier sans réactif. Les colorations sont examinées à travers les orifices horizontaux (7) du comparateur.

Si lors d'un dosage effectué en appliquant la méthode de comparaison de séries étalons, la couleur de la solution à étudier vient à être intermédiaire entre les teintes de deux solutions voisines de l'échelle, pour préciser le résultat de l'analyse, il est commode de combiner les deux méthodes. Dans ce cas, on dilue suffisamment la solution à étudier pour que sa coloration devienne semblable à celle de la solution la moins intensément colorée de l'échelle. Comme on sait de combien il a fallu augmenter le volume de la solution à étudier, il est facile de calculer la quantité cherchée de l'élément à doser dans cette dernière solution. Par exemple si, pour rendre égale la coloration de la solution à étudier à celle d'une solution étalon contenant 4 mg de Cu^{2+} dans 20 ml, il a fallu diluer la solution à étudier en faisant passer le volume de 20,00 à 21,40 ml, la quantité de Cu^{2+} contenue dans la solution à étudier est égale à :

$$\frac{4 \cdot 21,40}{20,00} = 4,28 \text{ mg.}$$

b) Méthode de dilution.

En appliquant cette méthode on ne prépare qu'une seule solution de celle-ci, elle est réalisée de façon à être égale à la concentration de la solution à étudier en recourant à la dilution graduelle de celle des solutions dont la teinte se trouve être la plus intense. Habituellement, cette dilution s'effectue dans des éprouvettes graduées en verre. Ces éprouvettes sont placées dans un support en bois muni d'un écran en verre opale. On dilue la solution jusqu'à ce que les colorations, paraissent absolument identiques. Après avoir mesuré les volumes des solutions considérées avant et après la dilution, il n'est pas difficile de calculer d'après la concentration de la solution étalon ($C_{\text{ét}}$) la concentration cherchée de la solution à étudier ($C_{\text{étud}}$).

Supposons, par exemple, qu'on a versé dans une des éprouvettes un certain volume de solution étalon. ($V_{\text{ét}}$). Après avoir ajouté le réactif, la solution est diluée avec de l'eau jusqu'à ce qu'on obtienne un volume $V_{\text{ét dil}}$. Dans une autre éprouvette, un volume bien déterminé de la solution à étudier $V_{\text{étud}}$, après y avoir ajouté les réactif, est dilué jusqu'à ce qu'on obtienne un volume $V_{\text{étud dil}}$ de façon que sa teinte soit identique à celle de la solution étalon diluée.

Calculez les concentrations ($C_{\text{ét dil}}$ et $C_{\text{étud dil}}$) des deux solutions diluées obtenues. Chaque millilitre de la Solution étalon de départ contient $C_{\text{ét}}$ mole/ml de l'élément à doser. Par conséquent, il en a été prélevé $C_{\text{ét}} V_{\text{ét}}$ mole. Or, étant donné qu'après dilution la quantité indiquée de l'élément est contenue dans un volume $V_{\text{ét dil}}$ ml, on aura :

$$C_{\text{ét dil}} = \frac{C_{\text{ét}} V_{\text{ét}}}{V_{\text{ét dil}}}$$

De même pour la solution à étudier, on peut écrire :

$$C_{\text{étud dil}} = \frac{C_{\text{étud}} V_{\text{étud}}}{V_{\text{étud dil}}}$$

Etant donné que les colorations de deux solutions diluées sont identiques, on aura $T_{\text{étud dil}} = T_{\text{ét dil}}$, et on obtendra d'après les équations (1) et (2)

$$\frac{C_{\text{étud}} \cdot V_{\text{étud}}}{V_{\text{étud dil}}} = \frac{C_{\text{ét}} \cdot V_{\text{ét}}}{V_{\text{ét dil}}}$$

et
$$C_{\text{étud}} = C_{\text{ét}} \frac{V_{\text{ét}} \cdot V_{\text{étud dil}}}{V_{\text{étud}} \cdot V_{\text{ét dil}}} \quad (I - 8)$$

C'est d'après cette formule qu'on calcule les résultats obtenus de l'analyse en utilisant la méthode de dilution. Ce procédé est appliqué avec succès dans les cas où les solutions comparées ont des coloration voisines. Lorsque les teintes sont très différentes, les résultats de l'analyse ne sont pas suffisamment précis. Les méthodes par dilution ou par comparaison avec une série d'étalons sont intéressantes du fait qu'elles ne demandent aucun appareillage particulier, mais elles sont plus précises : l'erreur relative est souvent voisine de 5 %. Dans certains cas défavorables elle peut même atteindre 10 ou 20 %.

c) Méthode de titrage colorimétrique.

Cette méthode est semblable à celle de la dilution, que nous avons déjà envisagée.

En recourant à cette méthode, on opère le dosage dans des éprouvettes absolument identiques ayant un diamètre de 2 à 2,5 cm et une hauteur de 25 à 30 cm. On verse dans une de ces éprouvettes la solution à étudier en même temps que la quantité nécessaire de réactif favorisant la coloration. On introduit dans une autre éprouvette, servant à la préparation de la solution étalon, la même quantité de réactif indiqué et, autant que possible, toutes les impuretés qui sont présentes dans la solution à étudier. Après quoi, les deux solutions sont diluées avec de l'eau jusqu'à ce que leur volume devienne égale. On aborde ensuite le titrage colorimétrique : on passe à la seconde éprouvette pour y ajouter peu à peu à partir d'une burette (en mélangeant soigneusement) une solution titrée du composant à doser, et cela jusqu'à obtenir exactement la même coloration que celle de la solution à étudier. Si on doit cet instant ajouter un volume considérable de solution titrée, par suite de quoi le volume du liquide dans l'éprouvette considérée s'accroît sensiblement, il y a lieu de diluer également la solution à étudier par une quantité égale d'eau.

On note d'après une burette la valeur du volume dépensé V_t de solution étalon qui contient l'élément à doser à la concentration C_t . En connaissant le titre et en multipliant ces valeurs, on obtient la quantité de l'élément à doser dans la solution étalon préparée d'après le procédé qui vient d'être décrit, ou la concentration des solutions dans l'éprouvette.

Etant donné que la substance colorée est la même dans les deux solutions, la constante ϵ a la même valeur dans les deux équations. Il en est également pour la quantité J_0 pour autant que les deux solutions sont éclairées de même façon. Si on sélectionne l'épaisseur des couches de solutions traversées par la lumière de façon que les colorations des deux solutions apparaissent identiques, les valeurs J_t et J'_t seront aussi égales. Ainsi, dans ce cas les membres de gauche de deux équation seront égaux : par conséquent, ceux de droite seront aussi égaux. Autrement dit :

$$\epsilon C_x l_x = \epsilon C_t l_t.$$

$$C_x l_x = C_t l_t.$$

Cette équation montre que si les colorations sont identiques, les produits de la concentration d'une solution par l'épaisseur de la couche de celle-ci ont la même valeur pour les deux solutions.

Puisque la concentration d'une des solutions est connue, après avoir déterminé expérimentalement le rapport existant entre les épaisseur des couches des deux solutions $\frac{l_{ét}}{l_x}$ en présence duquel leurs colorations apparaissent identiques, il sera aisé de calculer, d'après cette équation, la concentration inconnue de la solution étudiée C_x . Elle est de :

$$C_x = C_{ét} \frac{l_{ét}}{C_x} \quad (I - 9)$$

II. Méthodes photolorimétriques et spectrophotométriques.

a). Méthode de courbe de calibrage.

D'après la loi de LAMBERT - Beer le graphique D en fonction de C ($D = f(c)$) doit représenter une ligne droite qui passe par l'origine. (voir fig.7.).

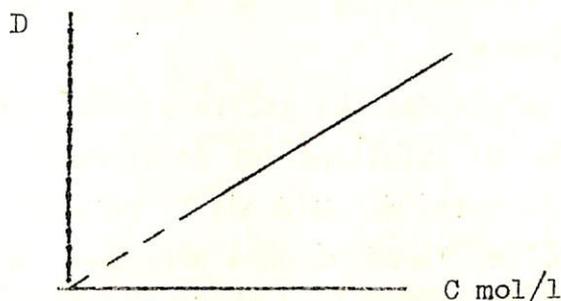


Fig.7. Courbe de calibrage.

En principe, pour construire cette courbe il suffit de ne prendre qu'un point, parceque le deuxième point c'est l'origine. Pourtant on construit les courbes de calibrage avec trois points ou plus, c'est-à-dire en utilisant trois solutions étalons (standards), pour élever la précision de ce graphique.

Dans le cas de l'écart de la loi LAMBERT - Beer, il faut augmenter la quantité des points pour construire cette courbe. Cette méthode est la plus utilisable et la plus précise de tous les autres méthodes colorimétriques.

b). Méthode du coefficient d'extinction molaire.

D'après cette méthode, on mesure les densités optiques de plusieurs solutions standards (D_{st}) qui contiennent l'élément à analyser dont les concentrations sont bien connues.

On calcule ϵ pour chaque solution standard.

$$\epsilon_1 = \frac{D_1}{l_1 C_1} ; \quad \epsilon_2 = \frac{D_2}{l_2 C_2} ; \quad \epsilon_n = \frac{D_n}{l_n C_n}$$

et on trouve ϵ moyen. $\epsilon_m = \frac{\sum \epsilon_n}{n}$.

Ensuite on mesure la densité optique de la solution à analyser (D_x), et on calcule la concentration C_x d'après la formule :

$$\boxed{C_x = \frac{D_x}{l \epsilon}} \quad (I - 10).$$

La méthode ne peut être utilisée que pour les solutions qui obéissent à la loi de LAMBERT - Beer.

c). Méthode d'addition.

Cette méthode est utilisée pour analyser les solutions complexes, c'est-à-dire les solutions qui contiennent deux, trois composants et plus. Le principe de cette méthode est le suivant : d'abord on mesure la densité optique (D_x) de la solution à analyser, qui contient l'élément à analyser dont la concentration est inconnue. Ensuite on y ajoute une quantité bien connue de l'élément à analyser et on mesure la densité optique à nouveau (D_{x+st}).

La densité optique de la solution à analyser est égale à :

$$D_x = \epsilon l C_x \quad (I - 11)$$

et la densité optique de la solution à analyser avec l'ajout de la solution standard qui contient le même élément que la solution à analyser est égale à

$$D_{x+st} = \epsilon l (C_x + C_{st}) \quad (I - 12)$$

En comparant (11) et (12), on a

$$\frac{D_x}{D_{x+st}} = \frac{C_x}{C_x + C_{st}}$$

En calculant par rapport à C_x , on a:

$$D_x (C_x + C_{st}) = D_x + st \cdot C_x ;$$

$$D_x C_x + D_x C_{st} = D_x + st \cdot C_x ;$$

$$D_x C_{st} = D_x + st \cdot C_x - D_x C_x ;$$

Donc,

$$C_x = C_{st} \frac{D_x}{D_x + st} - D_x \quad (I - 13).$$

Il est évident que la méthode d'addition peut être utilisée pour les solutions qui obéissent à la loi de LAMBERT - Beer.

d). Méthode différentielle.

Pour analyser les solutions fortement colorées on utilise avec succès la méthode photométrique différentielle. Dans la photométrie ordinaire, on compare l'intensité du faisceau lumineux i_x transmis la solution à analyser, avec l'intensité de faisceau lumineux i_0 transmise le solvant. Le coefficient de transmission de cette solution est égale à : (fig. 8.)

$$T_x = i_x / i_0$$

Dans la photométrie différentielle on remplace le solvant par une solution qui contient le même composant (l'élément) que la solution à analyser mais avec la concentration connue. On appelle cette solution "solution de comparaison" ou "un essai à blanc" - (C_{ess}). ^{Designons par} l'intensité lumineuse à la sortie de la cuve avec cette solution. On appelle le rapport i_x / i_{ess} "transmission convenue" (T_x'). $T_x' = i_x / i_{ess}$.

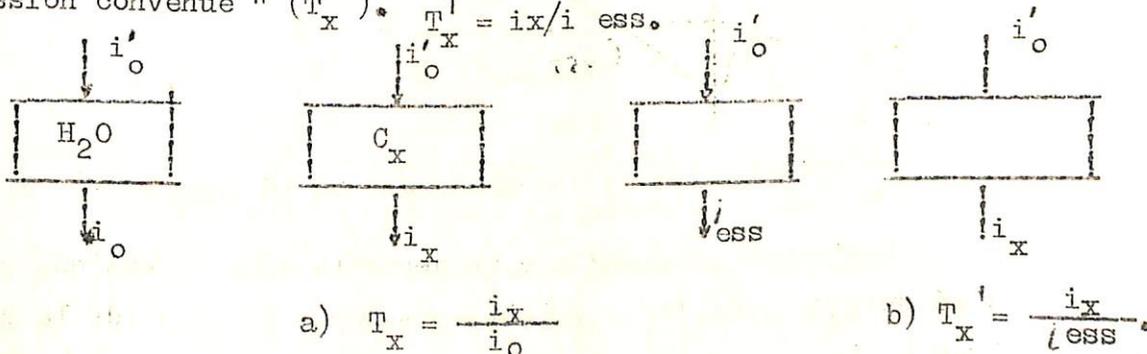


Fig. 8. Schéma de la photométrie ordinaire (a) et photométrie différentielle (b).

Le rapport $i_{\text{éss}}$ par i_0 caractérise le coefficient de transmission de la solution de comparaison (essai à blanc) :

$$T_{\text{éss}} = i_{\text{éss}}/i_0$$

Parceque

$$i_x = T_x i_0 \quad \text{et}$$

$$i_{\text{éss}} = T_{\text{éss}} i_0$$

on a

$$\frac{i_x}{i_{\text{éss}}} = T_x' = \frac{T_x}{T_{\text{éss}}}$$

ou on peut écrire

$$D_x' = D_x - D_{\text{éss}}$$

(I - 14)

$$\underline{D_x' = \epsilon l C_x - D_{\text{éss}}}$$

où D_x' - densité optique relative. L'équation (I - 14) montre que la densité optique relative est proportionnelle à la concentration de la substance colorée aussi bien que la densité optique vraie mais la droite $D_x' = f(c)$ ne passe pas pour l'origine (fig.9.)

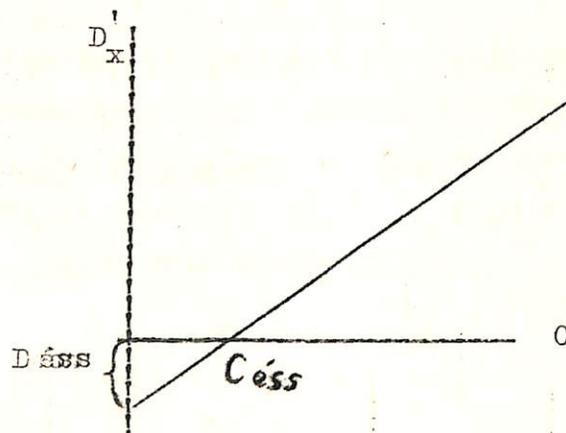


Fig.9. Courbe de calibration pour la photométrie différentielle.

Soit une solution à analyser à la densité optique $D = 3,0$. Cette densité optique est très difficile à mesurer à l'aide de la méthode photométrique ordinaire. Mais, en prenant au lieu d'un solvant une solution dont $D_{\text{éss}} = 2,0$ nous devons obtenir de densité optique relative $D_x' = D_x - D_{\text{éss}} = 3,0 - 2,0 = 1,0$. Cette valeur de la densité optique peut être mesurée avec une précision suffisante. C'est-à-dire l'utilisation de la photométrie différentielle augmente l'intervalle des concentrations avec lesquelles on peut travailler.

Outra cela la précision de certaines méthodes de spectroscopie différentielle est plus grande que celle de la photométrie ordinaire. Trouvons à quelles valeurs de D' ou T' l'erreur relative d'une mesure par la méthode différentielle sera minimale.

Pour cela, trouvons C_x de l'équation (I - 14) :

$$C_x = \frac{D'_x - D_{\text{ess}}}{\xi l} = \frac{\lg T'_x - \lg T_{\text{ess}}}{\xi l} \quad (\text{I} - 15)$$

et en prenant le différentielle de cette équation, en comptant T_{ess} , ξ et l constants, nous obtenons :

$$\frac{dC_x}{dT'_x} = - \frac{0,4343}{T'_x \xi l}$$

où

$$dC_x = \frac{dT'_x}{2,3 T'_x \xi l}$$

d'où

$$\frac{dC}{C} = \frac{dT'_x}{2,3 T'_x (\lg T'_x + \lg T_{\text{ess}})}$$

alors

$$\frac{\Delta C}{C} = \frac{\Delta T'}{2,3 T'_x (\lg T'_x - \lg T_{\text{ess}})} \quad (\text{I} - 16)$$

Cette équation ne se distingue de l'équation (I - 5) que par le membre $\lg T_{\text{ess}}$ au dénominateur. Les résultats de certains calculs effectués d'après l'équation (I - 16) sont présentés sur la fig. 10.

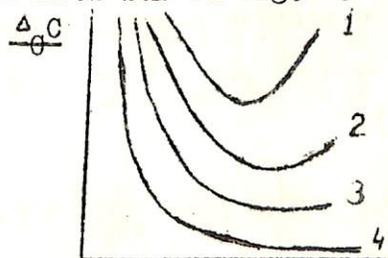


Fig. 10. Dépendance entre l'erreur relative et la transmission d'une solution (à la transmission de la solution, "essai à blanc" différent.

1 - $T_{\text{ess}} = 1, 0$; 2) $T_{\text{ess}} = 0, 1$; 3) $T_{\text{ess}} = 0, 01$; 4) $T_{\text{ess}} = 10^{-3}$).

Les courbes sur la fig. 10. Montrent que plus l'extinction de la solution "essai à blanc" (T_{ess}) est faible plus l'erreur relative de mesure de la concentration diminue.

On peut remarquer que à $T_{\text{ess}} = 1$ la méthode différentielle se transforme en photométrie directe. Autrement dit on peut envisager la photométrie directe comme le cas particulière de la méthode différentielle.

(Courbe 1, fig. 10). On voit que les courbes qui caractérisent les erreurs des méthodes de la photométrie différentielle se trouvent au dessous de première courbe. C'est-à-dire aux conditions identiques l'erreur relative de la détermination de concentration par la méthode de la photométrie différentielle est plus faible que pour la photométrie ordinaire.

Pour déterminer la densité optique qui correspond à l'erreur relative minimale d'une mesure, prenons la différentielle de l'équation (I-16) d'après T'_x (lorsque ΔC , T et T_{ess} - constants) et égalisons la dérivée à

$$\frac{\partial \left(\frac{\Delta C}{C} \right)}{dT'_x} = \frac{\Delta T / (\ln T'_x + \ln T_{ess}) + T'_x \frac{1}{T'_x}}{(2,3 T'_x + \lg T_{ess})^2} = 0 \quad (I - 17)$$

il est évident que $\ln T'_x + \ln T_{ess} + 1 = 0$

$$\text{ou } \lg T'_x + \lg T_{ess} = - \frac{1}{2,3} = - 0,435$$

$$\text{et } D_x = 0,435 - D_{ess}$$

(I - 18)

lorsque $D_{ess} = 0$ cette équation, comme cas particulier, se transforme en (I - 16). D'après l'équation obtenue (I - 18) la croissance de la densité optique d'une solution „essai à blanc ” provoque la diminution de la densité optique qui correspond à la précision maximale. Dès que D_{ess} devient égale à 0,435 la densité optique relative est égale à zéro.

Ainsi, les mesures exactes peuvent être effectuées à haute densité optique de la solution „essai à blanc ” et à la densité optique relative minimale (voit fig. 10.).

9. Analyse d'un mélange de substances colorées.

Les mesures des densités optiques permettent de déterminer certains substances colorées se trouvant simultanément dans une solution. Cette analyse est basée sur l'utilisation de la loi d'additivité des densités optiques. D'après cette loi, la densité optique d'une solution contenant n substances est égale à :

$$D_{mél} = D_1 + D_2 + \dots + D_n \quad (I - 19)$$

où D_1, D_2, \dots, D_n - les densités optiques de chacun des composants.

Pour un mélange de trois composants, par exemple,

$$D_{\text{mél}} = D_1 + D_2 + D_3 = l (\epsilon'_1 c_1 + \epsilon''_2 c_2 + \epsilon'''_3 c_3).$$

si, $l = 1$ et $\epsilon^I, \epsilon^{II}, \epsilon^{III}$ les coefficients d'extinction molaires des substances sont connus, il est nécessaire d'obtenir trois équations avec trois inconnus aux longueurs d'ondes différentes, pour trouver les concentrations des substances.

$$\begin{aligned} D_{\lambda_1}^m &= \epsilon'_{\lambda_1} c_1 + \epsilon''_{\lambda_1} c_2 + \epsilon'''_{\lambda_1} c_3 \\ D_{\lambda_2}^m &= \epsilon'_{\lambda_2} c_1 + \epsilon''_{\lambda_2} c_2 + \epsilon'''_{\lambda_2} c_3 \\ D_{\lambda_3}^m &= \epsilon'_{\lambda_3} c_1 + \epsilon''_{\lambda_3} c_2 + \epsilon'''_{\lambda_3} c_3. \end{aligned}$$

Le plus souvent, il faut analyser les mélanges de deux substances colorées.

Soit un mélange de deux substances, dont les concentrations c_1 et c_2 . Le spectre d'absorption pour chacune de ces substances et pour le mélange est présenté sur la figure 11.

Les longueurs d'ondes λ_1 et λ_2 qu'ils faut utiliser pour mesurer les densités optiques correspondantes sont choisis d'après les spectres d'absorption des substances I et II en utilisant les moyens différents. Les bons résultats sont donnés, par exemple, pour la méthode des différences maximales. On trace le graphique $(\epsilon' - \epsilon'')$ ou $(\epsilon'' - \epsilon')$ en fonction des longueurs d'ondes et on trouve les domaines maximal et minimal. On choisit les longueurs d'ondes correspondent à ces domaines (ils s'appellent longueurs d'ondes analytiques). On peut choisir les longueurs d'ondes analytiques

λ_1 et λ_2 de manière que les rapports $\epsilon'_{\lambda_1}/\epsilon''_{\lambda_1}$ et $\epsilon'_{\lambda_2}/\epsilon''_{\lambda_2}$ soit les plus grands possibles.

Les coefficients d'extinctions molaires sont déterminés d'avance d'après la formule $\epsilon = D/lc$. Pour cette mesure, on mesure les densités optiques des substances analysées pures aux concentrations des solutions et à l'épaisseur des cuves bien connues.

En mesurant les densités optiques $D_{\lambda_1}^m$ et $D_{\lambda_2}^m$ du mélange à analyser aux longueurs d'ondes λ_1 et λ_2 on trouve :

$$D_{\lambda_1}^m = (\epsilon'_{\lambda_1} c_1 + \epsilon''_{\lambda_1} c_2) l \quad (I - 20)$$

$$D_{\lambda_2}^m = (\epsilon'_{\lambda_2} c_1 + \epsilon''_{\lambda_2} c_2) l \quad (I - 21).$$

où ϵ_{λ_1}' et ϵ_{λ_2}' - sont les coefficients d'extinctions molaires de la substance I aux longueurs d'ondes λ_1 et λ_2 .

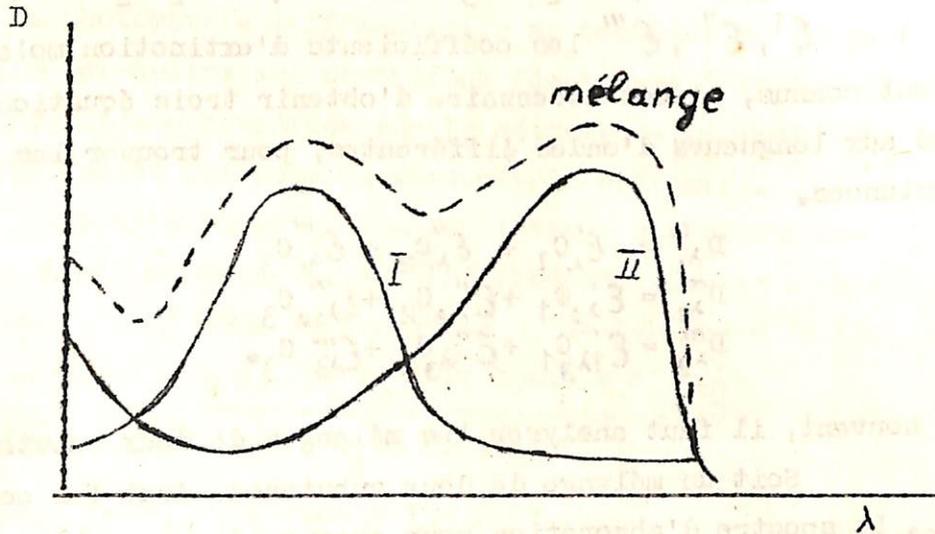


Fig.11. Spectre d'absorption d'un mélange de substances I et II.

ϵ_{λ_1}'' et ϵ_{λ_2}'' - sont ceux de la substance II.

On résoud ces deux équations par rapport à C_1 et C_2 à condition que $l = 1$.

$$C_1 = \frac{D_{\lambda_1}^m \epsilon_{\lambda_2}'' - D_{\lambda_2}^m \epsilon_{\lambda_1}''}{\epsilon_{\lambda_1}' \epsilon_{\lambda_2}'' - \epsilon_{\lambda_1}'' \epsilon_{\lambda_2}'} \quad (I - 22)$$

$$C_2 = \frac{D_{\lambda_2}^m \epsilon_{\lambda_1}' - D_{\lambda_1}^m \epsilon_{\lambda_2}'}{\epsilon_{\lambda_1}' \epsilon_{\lambda_2}'' - \epsilon_{\lambda_1}'' \epsilon_{\lambda_2}'} \quad (I - 23)$$

Les cas particuliers.

I. Le cas particulier représente les bandes des longueurs d'ondes dans lesquelles une substance n'absorbe pas la lumière pendant que l'autre absorbe fort (voit fig.12). Si, par exemple, $\epsilon_{\lambda_1}'' = 0$, $D_{\lambda_1}^m = \epsilon_{\lambda_1}' C_1 l$ et $C_1 = \frac{D_{\lambda_1}^m}{\epsilon_{\lambda_1}' l}$. En utilisant la valeur obtenue on trouve la concentration de l'autre substance.

$$D_{\lambda_2}^m = (\epsilon_{\lambda_2}' C_1 + \epsilon_{\lambda_2}'' C_2) l$$

d'où

$$C_2 = \frac{D_{\lambda_2}^m \epsilon_{\lambda_1}' - D_{\lambda_1}^m \epsilon_{\lambda_2}'}{\epsilon_{\lambda_1}' \epsilon_{\lambda_2}'' l}$$

Si $l = 1$, alors
$$C_2 = \frac{D_{\lambda_2}^m \epsilon_{\lambda_1}^1 - D_{\lambda_1}^m \epsilon_{\lambda_2}^1}{\epsilon_{\lambda_1}^1 \epsilon_{\lambda_2}^1} \quad (I - 24)$$

En pratique, on utilise souvent cette méthode pour le dosage du Cr et du Mn qui se trouvent simultanément dans la solution. Les courbes d'absorption des deux corps sont représentées par la fig.12.

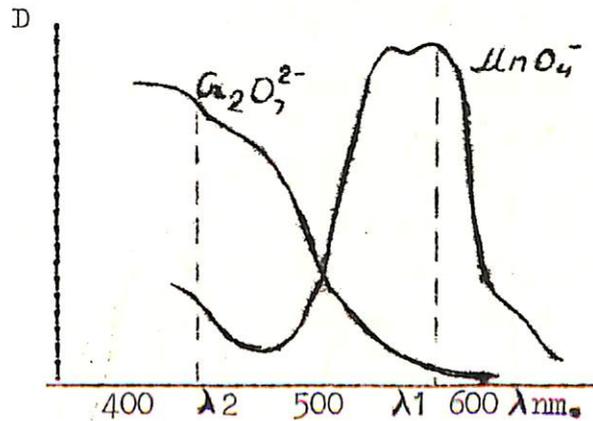


Fig.12. Spectre d'absorption des ions $Cr_2O_7^{2-}$ et MnO_4^- dans le visible.

A 570 nm la solution $K_2Cr_2O_7$ n'absorbe presque pas donc $D_{\lambda_1}^m = D^{KMnO_4}$, alors que à 380 nm la densité optique de ce mélange est égale à

$$D_{\lambda_2}^m = D_{\lambda_2}^{KMnO_4} + D_{\lambda_2}^{K_2Cr_2O_7}$$

On construit les courbes de calibration pour le $KMnO_4$ aux longueurs d'ondes de 570 nm et de 380 nm et pour le $K_2Cr_2O_7$ à la longueur d'onde de 380 nm. (fig.13)

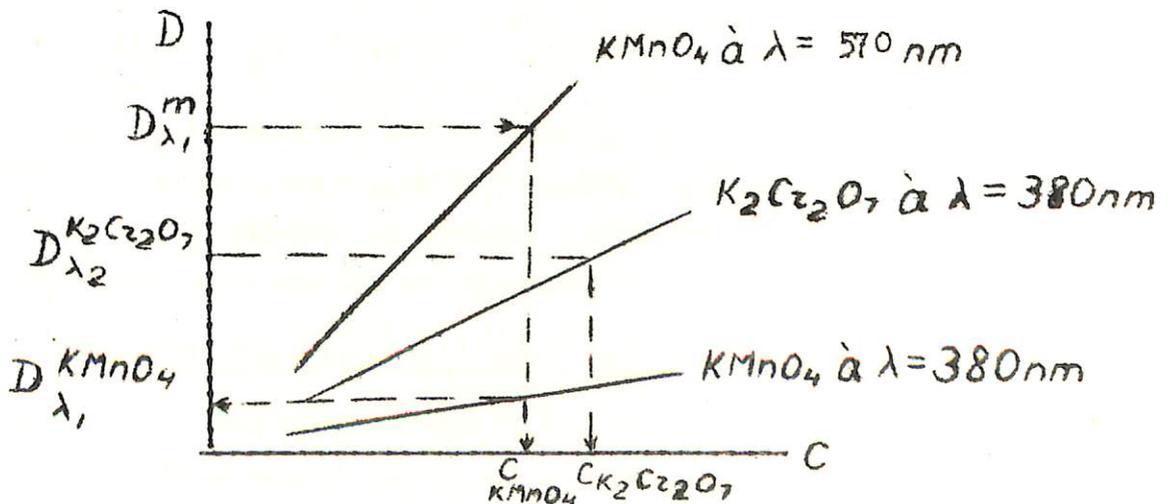


Fig.13. Courbes de calibration de $KMnO_4$ et $K_2Cr_2O_7$.

On mesure les extinctions du mélange aux longueurs d'ondes 380 nm et 570 nm ($D_{\lambda_1}^m$ et $D_{\lambda_2}^m$). D'après $D_{\lambda_1}^m$, on trouve $C_{K_2Cr_2O_7}$. Ensuite, on trouve l'extinction qui correspond à la solution de $KMnO_4$ à $\lambda = 380$ nm ($D_{\lambda_1}^{KMnO_4}$) et on détermine D_{λ_2} pour le $K_2Cr_2O_7$ à $\lambda = 380$ nm :

$$D_{\lambda_2}^{K_2Cr_2O_7} = D_{\lambda_2}^m - D_{\lambda_2}^{KMnO_4}$$

En sachant $D_{\lambda_2}^{K_2Cr_2O_7}$ on trouve d'après le courbe de calibrage la concentration de $K_2Cr_2O_7$.

II. Parfois on peut rencontrer le cas où deux substances absorbent aux longueurs d'onde différentes (fig. 14.)

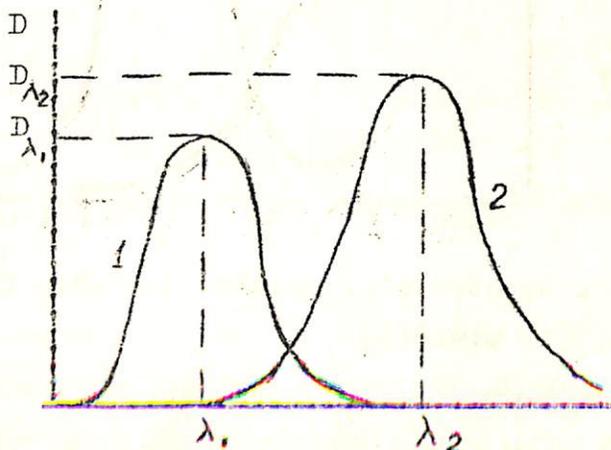


Fig. 14. Spectre d'absorption d'un mélange de substances I et II.

- 1 - Spectre d'absorption de la substance I.
- 2 - Spectre d'absorption de la substance II.

pour ce cas $D_{\lambda_2}^I = 0$ et $D_{\lambda_1}^{II} = 0$, alors

$$C_1 = \frac{D_{\lambda_1}^m}{\epsilon_{\lambda_1}^I} \quad \text{et} \quad C_2 = \frac{D_{\lambda_2}^m}{\epsilon_{\lambda_2}^{II}} \quad (I - 25)$$

Dans le cas général pour déterminer les concentrations des „n” substances dans un mélange il faut choisir „n” longueurs d'ondes et mesurer les densités optiques correspondentes; ensuite on compose „n” équation avec „n” inconnues et on les résout en trouvant les valeurs des concentrations inconnues.

10. Appareillage dans l'analyse colorimétrique.

On mesure dans l'analyse colorimétrique l'intensité de la teinte de la solution à analyser au moyen de comparaison avec la teinte des solutions contenant la même substance dont les concentrations sont bien connues (les solutions „essai à blanc”).

L'intensité des flux lumineux traversant la solution à analyser et la solution standard (étalon) est mesurée en utilisant les appareils correspondants, qui peuvent être divisés en deux espèces:

- 1. Les appareils de la comparaison directe de la colorimétrie visuelle, à savoir: les éprouvettes, les tubes à essais, pipettes, comparateurs, colorimètres.

A l'aide de ces appareils, on effectue la comparaison directe de l'intensité de la teinte de la solution à analyser et celle de l'étalon:

- 2. Photomètres - les appareils basés sur la comparaison de l'intensité absolue ou relative des flux lumineux traversant les solutions. Ces appareils permettent d'effectuer une analyse sans la comparaison directe des teintes de la solution à analyser et celle de l'étalon.

A leur tour, les photomètres sont divisés en ^{ceux} des visuels et photoélectriques. Les photomètres munis d'une installation pour effectuer les mesures dans la lumière simple s'appellent spectrophotomètres.

11. Appareils de la colorimétrie visuelle.

a). Colorimètre d'écoulement.

Le colorimètre le plus simple est celui d'écoulement (fig. 15.)

Il comprend deux cuves généralement cylindriques, graduées, absolument identiques, placées dans un support spécial au-dessus d'un écran constitué par un verre opale. Ces cuves sont munies de robinets d'où l'on peut faire écouler le liquide contenu. Après avoir versé dans une cuve la solution étalon et dans l'autre la solution à étudier, on laisse peu à peu s'écouler dans un bécher sec placé à cet effet le liquide le plus intensément coloré. On surveille les cuves d'en haut. Lorsque la teinte des solutions paraît absolument identique, on arrête l'écoulement. Ensuite, d'après la graduation sur les cuves on note les hauteurs de la solution à étudier et la solution étalon.

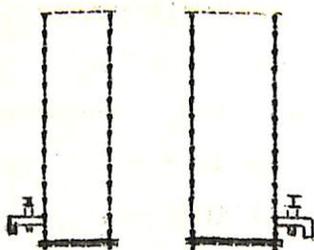


fig. 15. Colorimètre d'écoulement.

On calcule d'après la formule $C_x = C_{ét} \frac{h_{ét}}{h_x}$ la concentration cherchée de la solution à étudier. ($C_{ét}$ - concentration de la solution étalon; $h_{ét}$ et h_x - hauteurs de la solution à étudier et de la solution à analyser dans les cuves).

b). Colorimètre à immersion colorimètre de DUBOSCE.

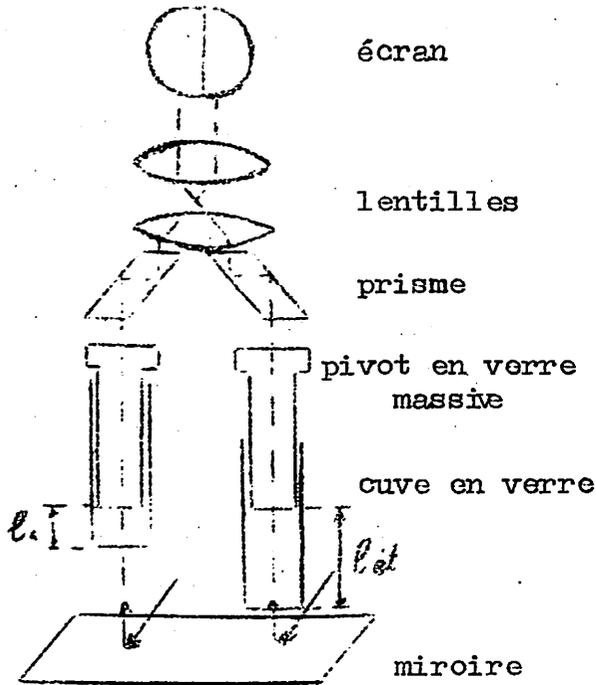


Fig.16. Le schéma d'un colorimètre à immersion

La lumière qui tombe sur le miroir est réflétée vers le haut et passe à travers la solution à étudier et la solution étalon contenues respectivement dans les cuves. Ensuite la lumière entre dans des pivots en verre massifs. Puis, après avoir subi la réflexion à deux reprises dans les prismes elle arrive dans l'oeil de l'observateur, par l'intermédiaire des lentilles. L'observateur en regardant par l'oculaire d'un tube aperçoit un champ visuel (un écran) ayant la forme d'un cercle divisé en deux moitiés par un diamètre. Dans l'une de celles-ci parviennent des rayons ayant traversé la solution étalon, l'autre reçoit

les rayons qui ont passé à travers la solution à étudier. Cette disposition facilite considérablement la comparaison des colorations, elle permet d'établir plus exactement l'instant où se réalise leur égalité grâce à la modification de l'épaisseur de la couche d'une des solutions. Cette variation est obtenue ici en faisant monter ou descendre la cuve en verre considéré. Ceci change la profondeur de l'immersion du pivot en verre dans la solution, ainsi se trouve modifiée la hauteur de la colonne de la solution, parcourue par le rayon lumineux. Les hauteurs de ces colonnes pour les deux solutions ($l_{ét}$ et l_x) sont mesurées au moyen d'échelles graduées en millimètres.

Lors du dosage, on place une des cuves de telle façon que le verre soit immergé dans la solution à peu près à la moitié de la profondeur de celle-ci. Ensuite, on modifie la position de l'autre cuve jusqu'au moment où les deux moitiés de l'écran visuel sembleront pareillement colorées. Après avoir obtenu cela, on note les hauteurs des couches de la solutions à étudier et de la solution étalon. Puis d'après la formule.

$$C_x = \frac{C_{ét} \cdot l_{ét}}{l_x} \dots\dots\dots$$

on calcule la concentration cherchée de la solution à étudier.

c). Photocolorimètre visuelle (FM - 56).

Le schéma principal du photocolorimètre est présenté sur la fig. 17.

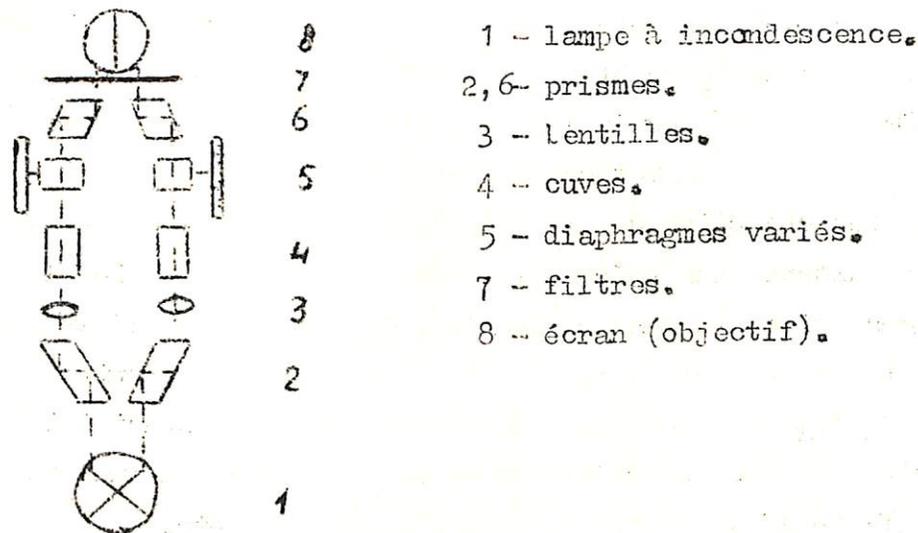


Fig. 17. Schéma principal du photocolorimètre (FM - 56).

Le faisceau lumineux de la lampe à incandescence (1) passe à travers les prismes (2), les lentilles (3) et les cuves (4), dont les épaisseurs sont les mêmes. On verse le solvant (l'eau distillée) dans les deux cuves. On ouvre complètement les diaphragmes, et, en utilisant le filtre correspondant, on égalise les faisceaux lumineux jusqu'à l'éclairage égal des deux moitiés de l'objectif. Ensuite, on remplace, dans une cuve l'eau distillée par la solution à analyser ou par la solution étalon et on égalise les faisceaux lumineux à nouveau en tournant le diaphragme correspondant. Le diaphragme est lié avec une manche dans laquelle il y a une échelle graduée en D ou T. Après avoir égalisée l'intensité d'éclairage des deux moitiés de l'objectif, d'après l'échelle. On trouve la densité optique de solution correspondante. En mesurant les densités optiques pour la solution à analyser (D_x) et pour la solution étalon ($D_{ét}$), on calcule la concentration de la solution à analyser :

$$C_x = C_{ét} \frac{D_x}{D_{ét}}$$

En opérant avec le colorimètre, il faut éviter la fatigue et la tension des yeux, ceux-ci, après quelques observations, perdant leur sensibilité permettant de découvrir de faibles variations dans l'intensité des teintes. Aussi, les observations doivent-elles s'effectuer dans une chambre relativement sombre en accordant aux yeux un repos de 30 à 40 secondes toutes les 20 secondes.

On peut aussi observer alternativement tantôt avec un œil, tantôt avec l'autre. Dans la colorimétrie visuelle, le résultat du dosage dépendra en grande partie des qualités subjectives de l'opérateur (plus exactement, de son aptitude à surprendre une différence infime dans la couleur). La précision du dosage est également fortement influencée par la fatigue de l'œil, ce qui peut causer des erreurs considérables. Par suite de cela, l'erreur relative des dosages colorimétriques visuelles est relativement élevée. Dans les cas les plus favorables, elle atteint 2 à 5% de la valeur à mesurer, parfois même elle va jusqu'à 10% et plus.

La méthode photolorimétrique d'analyse est incontestablement plus objective que la colorimétrie visuelle ; elle peut donc aboutir à des résultats plus précis. Pourtant, il n'y a pas lieu de surestimer les avantages existants dans ce domaine. Une étude plus détaillée a montré que les cellules photoélectriques ont elles aussi des propriétés „subjectives“ ; telles sont, par exemple, la dépendance entre la sensibilité de la cellule électrique et les caractéristiques spectrales de la lumière, le phénomène de la „fatigue“ de la cellule photoélectrique, etc.

L'analyse principal de la photolorimétrie par comparaison avec la colorimétrie visuelle consiste en ce que le travail de l'analyse est facilité étant donné que la fatigue de l'œil se trouve éliminée.

12. Les éléments principaux des photolorimètres et spectrophotolorimètres.

Contrairement à l'œil les cellules photoélectriques permettent de comparer des intensités lumineuses inégales et ceci à des instants différents. En outre leur utilisation n'est pas limitée aux radiations visibles. C'est seulement avec certains appareils de ce type que l'on peut espérer atteindre une précision de $\pm 0,1\%$ sur la détermination des concentrations et par conséquent faire de la colorimétrie précise.

Les éléments principaux des appareils photoélectriques sont les mêmes presque, à savoir : source lumineuse, monochromateur, fente, cuve, diafragma, récepteur.

a). Sources lumineuses.

1). Région visible.

La source lumineuse est choisie selon les longueurs d'ondes que l'on désire obtenir. On utilise la lampe à filaments (ou ruban) de tungstène verticaux, alimentée par du courant stabilisé parfaitement ou par des batteries de forte capacité, son intensité est constante dans un certain intervalle de temps. Lorsque la tension d'alimentation de la lampe varie, la température du filament change et ceci a deux conséquences : l'intensité totale lumineuse varie et aussi la répartition spectrale.

Le sur voltage augmente beaucoup le flux émis, mais diminue la durée d'usage ; ainsi un accroissement de voltage de 10% au-dessus de la valeur normale accroît le flux de 40% mais diminue la vie de 30%.

Dans la lampe pointolite de très grande bréillance (jusqu'à 9000 bougies/cm²) l'anode est une sphère de tungstène de 1,5 à 6 mm de diamètre et la cathode un filament enroulé de tungstène dans un gaz inerte (N₂) à pression assez élevée (100 mm environ) pour favoriser l'amorçage de l'arc.

2). Région ultra-violette.

La décharge alternative passant dans H₂ à basse pression donne naissance à un spectre complexe intense, s'étendant depuis le rouge jusqu'à l'ultra-violet lointain, au-dessous de 365 nm, le spectre continu est pur. Le rapport des intensités de 2 radiations données est presque indépendant de la pression et du courant, l'intensité est maximale à une pression voisine de 3 mm, à pression constante, elle croît linéairement avec le courant jusqu'à 250 mA, puis ensuite plus lentement. La lampe correspondant est appelée lampe à vapeur d'hydrogène.

Dans la lampe à vapeur de mercure la décharge alternative se passe dans la vapeur, de mercure les atomes du mercure excités émettent le spectre linéaire dans lequel se trouve en général la radiation avec les longueurs d'ondes 254 ; 302 ; 334 nm etc.

3). Région infra-rouge.

On emploie comme source en spectroscopie infra-rouge. Un appareil à incandescence de NERUST composé d'un arc dans un mélange d'oxydes de Zirconium, d'yttrium et d'erbium portés à 1500°C par des moyens électriques. Le spectre obtenu donne la radiation dans l'intervalle des longueurs d'ondes de 1,6 à 20 mm où de 5,6 à 6,0 mm.

Le "globar" est un petit pivot fabriqué de SiC qui émet la radiation infra-rouge dans l'intervalle de 2 à 16 μm , la source d'excitation est le courant électrique.

b). Monochromateurs.

1. Filtres.

Les appareils les plus simples (photomètres) sont équipés de lames de verre coloré (les filtres d'absorptions) dont la longueur de la bande passant varie de 10 à 50 μm et la transmission $T = 0,1$ à peu près. L'emploi de ces filtres optiques est cependant limité à la région du visible et aux substances à large bande d'absorption.

Les filtres interférentiels préférables par rapport à ceux de l'absorptions. On peut voir le schéma de ce type de filtres sur la fig.17. Il représente deux couches minces semi-transparentes d'argent entre les

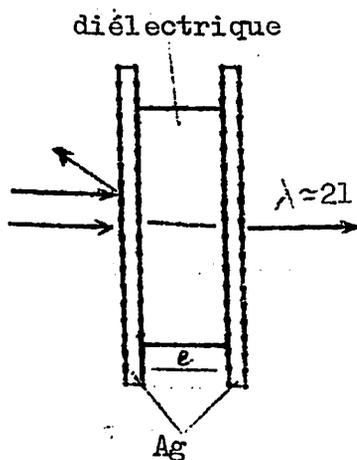


Fig.17. Le filtre interférentiel.

quels se trouve une couche du diélectrique. En raison de l'interférence de la lumière, dans le faisceau passant il ne reste que la radiation dont la longueur d'onde est égale au double de l'épaisseur de la couche du diélectrique,

La transmission des filtres interférentiels est égale à $T = 0,3 \rightarrow 0,8$. La largeur effective des bandes transmises ne dépasse pas 5 à 10 μm . Parfois, pour diminuer la largeur des bandes transmises on utilise le système de deux filtres interférentiels successifs.

2. Prismes.

Les appareils les plus perfectionnés (spectrophotomètre) comportent un système dispersif en verre ou en quartz dans le proche ultra-violet : monochromateur à prisme ou à réseau.

Quand un faisceau parallèle monochromatique traverse un prisme, il est dévié, les angle i et r (fig.19.) satisfond à la relations :

$$\frac{\sin i}{\sin r} = n$$

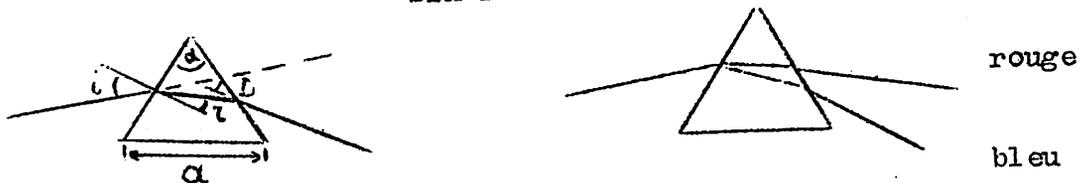


Fig.19.

n - décroît lorsque λ croît (dans le domaine où le prisme n'absorbe pas) suivant la formule de Cauchy :

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2}$$

où les constantes A et B dépendent de la nature du milieu (fig.20).

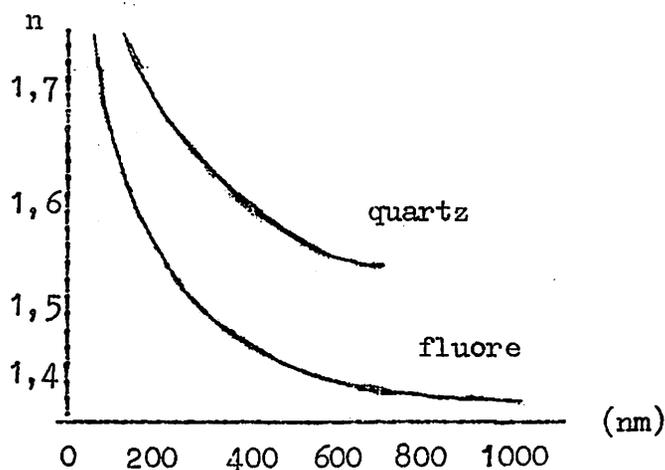


Fig.20.

Les prismes sont autant que possible utilisés dans la position du minimum de déviation D (il s'agit évidemment d'une position moyenne, puisque D varie avec n , donc λ) car c'est dans de telles conditions que les images sont les meilleures. On sait qu'en appelant α l'angle du prisme :

$$\sin \frac{D + \alpha}{2} = n \sin \frac{\alpha}{2}$$

est il s'ensuit que D diminue lorsque λ croît (puisque n décroît) ; un faisceau de lumière rouge (700 nm) est moins dévié qu'un faisceau de lumière bleue (450 nm) (fig.19). Pour un prisme de 60° , Δ entre les 2 extrémités du spectre visible est de, l'ordre de 4° .

Une des caractéristiques les plus importantes du prisme est la dispersion linéaire qu'est le produit $f \frac{dD}{d\lambda}$, ou f est la distance focale de la lentille-objectif de mise au point du spectre sur la plaque, ainsi avec $f = 50$ cm, la longueur du spectre sur la plaque sera :

$$50 \times 17 \cdot 10^{-5} = 8,5 \cdot 10^{-3} \text{ cm/nm.}$$

(On trouve $\frac{dD}{d\lambda}$ d'après la formule):

$$\frac{dD}{d\lambda} = \frac{-2B}{\lambda^3 \sqrt{1 - \frac{n^2}{4}}}$$

ou n est la fonction de λ d'après la formule de Cauchy. Pour un verre de $n = 1,63$, et pour la raie de sodium (589 nm).

$$\frac{dD}{d\lambda} = 17 \cdot 10^{-5} \text{ radian/nm.}$$

On dira également que la „dispersion linéaire réciproqué” est :

$$\frac{1}{8,5 \cdot 10^{-3}} = 115 \text{ nm/cm de plaque.}$$

Un bon spectrographe peut donner 1 nm par millimètre. Il n'est pas possible d'isoler une λ unique, mais seulement une bande $\Delta\lambda$ de longueurs d'ondes aux alentours de la valeur particulière désirée. Ceci est dû à la dispersion limitée du prisme, et aussi à la largeur de la fente, qui fait que les images monochromatiques des bords empiètent l'une sur l'autre. On appelle pouvoir de résolution " à une λ donnée, le rapport $\lambda/\Delta\lambda$, ainsi un pouvoir de 1000 est nécessaire pour distinguer le doublet de la raie D du sodium (589,0 et 589,6 nm). On peut montrer que les qualités de la fente n'intervenaient pas, mais seulement celles du prisme :

$$\frac{\lambda}{\Delta\lambda} = a \frac{dn}{d\lambda} \text{ où } a = \text{base du prisme.}$$

Ainsi, pour un milieu donné, le pouvoir de résolution augmente avec a , donc avec la taille du prisme, pour un prisme de flint, ce pouvoir à 436 nm est de 2700 par centimètre de base.

3). Réseaux.

Un réseau est une lame de métal ou de verre sur laquelle on a tracé, sur une longueur de 10 à 25 mm, de nombreuses rainures rigoureusement parallèles et identiques. Il représente, par exemple, Al déposé sur le verre ; on les trace avec un diamant. On utilise souvent des copies obtenues en coulant des matières plastiques sur l'original et presque aussi bonnes que celui-ci.

Le principe du travail d'un réseau est le suivant : soit d la distance entre 2 fentes consécutives (fig.21.)

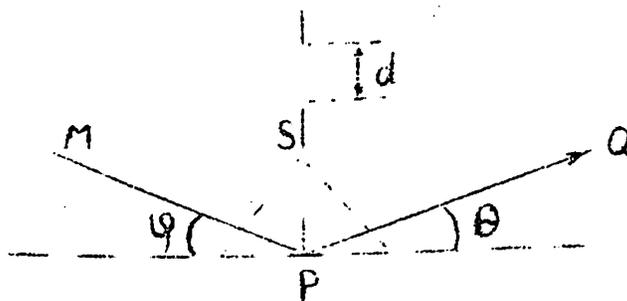


Fig.21.

Un faisceau parallèle d'une radiation monochromatique λ de direction MP est diffracté dans la direction PQ. Pour que le rayon issue de P soit en concordance de phase avec celui issu de la position S équivalent à P, il faut que leur différence de parcours MP + MQ soit égale à λ ; donc si $d(\sin \varphi + \sin \theta) = \lambda$; cette concordance aura lieu, pour toutes les fentes le rayonnement sera renforcé dans la direction θ et s'annulera dans toutes les autres directions.

Si le faisceau n'est pas monochromatique, θ à une valeur différente (φ étant donné) pour chaque λ et l'on obtiendra un spectre que l'on peut former sur une plaque photographique à l'aide d'une lentille (on préfère utiliser un miroir, dans le cas d'un réseau).

4). Fente.

Il est évident que le pouvoir de résolution de l'appareil est limité par celui du prisme ou réseau, et qu'il ne peut lui être supérieur. Cependant, pour utiliser au mieux cette résolution, la fente doit satisfaire à certaines conditions, en particulier en ce qui concerne l'ouverture. Ainsi, dans l'exemple cité, 1 cm de spectre correspond à 115 nm, donc si l'image de la fente à 1 mm de large, elle chevauche 11,5 nm et il faudra la réduire à 1/100 mm de millimètre pour séparer 0,1 nm, ce qui correspond à la résolution d'un assez bon prisme, soit 5000 pour $\lambda = 500$ nm. En vertu de la relation entre les grandeurs de l'objet et de l'image dans les lentilles, il est facile de voir que.

$$\frac{\text{largeur image}}{\text{largeur de la fente}} = \frac{f'}{f}$$

f' et f désignant respectivement les distances focales de l'objectif et du collimateur. Il en résulte que pour une même séparation, la fente doit être d'autant plus fine que f est plus faible, aussi prend-ont f assez élevée (1 mm environ) pour pouvoir réaliser facilement la finesse de fente nécessaire à une bonne séparation ; on ne peut aller trop loin dans ce sens, car l'appareillage manquera alors de rigidité.

On ne peut pas diminuer indéfiniment la largeur de fente car l'intensité admise serait faible, ce qui n'impressionnerait pas suffisamment les appareils récepteurs, et de plus des phénomènes de diffraction viendraient compliquer la formation des images.

On appelle „largeur normale de fente" l'expression $\frac{f\lambda}{D}$ où D - diamètre horizontal de la lentille collimatrice, une fente de cette conserve 98,6% du pouvoir de résolution maximum : une fente 4 fois plus large n'en conserve que 78%, mais c'est diminution qu'on adopte d'ordinaire, pour avoir suffisamment de luminosité.

Pour reprendre l'exemple donné plus haut, nous voyons que pour séparer 0,1 nm à $\lambda = 500$ nm, avec $f = 100$ cm et $D = 10$ cm, on trouve une largeur de 2/100 mm ordre de grandeur déjà vu.

c). Cellules photoélectriques.

Les cellules photoélectriques permettent de transformer l'intensité lumineuse en intensité électrique.

$$i = K_{\lambda} I$$

où i - intensité électrique en Ma.

I - intensité lumineuse en luko.

K_{λ} - coefficient de proportionalité, dépend de la longueur d'onde.

On utilise les cellules de l'un ou l'autre des deux types connus : cellules photovoltaïques et cellules photoémisives. Dans les meilleures conditions opératoires, certaines cellules photoémisives permettent actuellement une reproductibilité à 0,03% près.

I. Cellules photoémisives. (fig.22.)

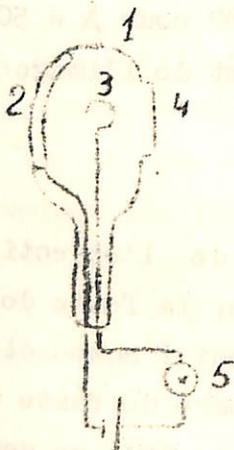


Fig.22.

Cellule photoémisive.

1 - ballon de verre.

2 - cathode.

3 - anode.

4 - fenêtre.

5 - galvanomètre.

Les cellules photoémisives sont constituées par 2 électrode dans le vide ou dans un gaz à faible pression (quelques centièmes de millimètre) portées à un voltage de 100 - 200 V. Sous l'action de la lumière frappant la cathode les électrons arrachés par effet photoélectrique sont captés par l'anode,

ce déplacement de charges provoque un courant mesuré par un galvanomètre (fig.20.). Comme cathode on choisit de préférence un métal alcaline, car c'est pour les alcalins que l'énergie d'ionisation est la plus basse.

Dans les cellules à vide, la courant, pour une même intensité lumineuse, croît rapidement avec le voltage, puis la saturation apparaît (vert 100V) : tous les électrons émis par la cathode sont alors captés par l'anode. On opère toujours dans ce domaine (fig.23.)

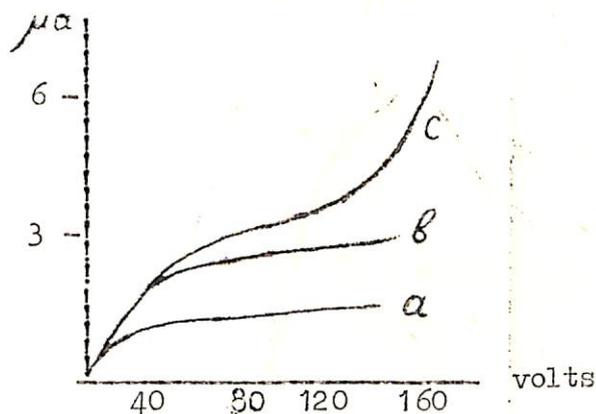


Fig.23.

La hauteur des plateaux (fig.23. a, b) est proportionnelle à l'intensité du rayonnement. (20 - 25 μ a par lumen dans les cas les plus favorables) cependant, on obtient un faible "courant d'obscurité" même en l'absence d'éclairement, à cause des pertes dans les circuit, ou de l'émission purement thermique des électrons par la cathode.

Dans les cellules à gaz, les voltages élevés produisent une augmentation du courant (fig.23.), à cause de l'ionisation des molécules gazeuses par collision avec les électrons. Il semble qu'elles soient plus sensibles (5 ou 6 fois) que les cellules à vide, mais la proportionnalité courant-intensité du rayonnement n'est pas rigoureusement respectée et elles sont peu fidèles. Aussi, préfère-t-on employer les cellules à vide, en ayant recours à l'implification si on desire accroître la sensibilité.

Dans la pratique, on utilise souvent les cellules d'antimoine de césium et d'oxyde de césium.

On fabrique une cellule d'antimoine de césium par la condensation des vapeurs d'antimoine sur la surface du verre ; avec cela on obtient la couche impénétrable presque d'antimoine métallique, dont l'épaisseur est 150 nm à peu près. Lors du chauffage dans les vapeurs de césium il se forme sur la surface du métal, une couche mince d'une composition chimique ($SbCs_3$, probablement), qui possède la propriété d'un semi-conducteur.

Pour augmenter la sensibilisation, on traite la couche obtenue par des petites quantités d'oxygène ou des vapeurs de soufre.

On utilise, pour fabriquer l'anode, le nickel en général. Dans une cellule recevant un flux lumineux monochromatique, on appelle „réponse” le rapport du courant de saturation au flux reçu par la cathode (μA par lumen ou milliamper par watt). La variation de ce rapport avec λ donne la courbe de „sensibilité spectrale”. La fig.24. donne la caractéristique spectrale de cellule d'antimoine de césium.

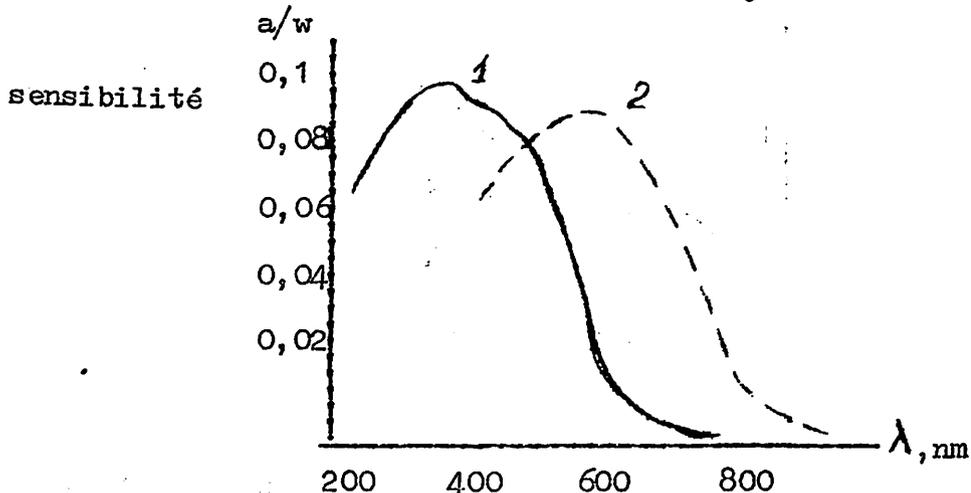


Fig.24. Caractéristique spectrale de photocellule d' antimoine de césium : 1- sans sensibilisation, 2 - après la sensibilisation.

Cette photocellule est caractérisée par la haute sensibilité dans l'ultra-violet et le visible, jusqu'à 700 nm environ. La chute de la courbe dans l'ultra-violet long ne dépend pas de la diminution de la sensibilité de la cathode mais dépend de la diminution de la transparence du verre pour la radiation ultra-violet. La sensibilité intégrale de ces cellules est assez grande : 100 - 200 ma/lm . La fatigue (la perte de la sensibilité au cours de l'éclairage) de la photocellule d'antimoine de césium est petite, mais elle a le caractère irréversible et augmente avec la croissance de l'intensité lumineuse. La sensibilité de ces cellules ne dépend presque pas de la température jusqu'à 50°C. Pourtant, avec l'augmentation de la température apparaît les „courants d'obscurités”.

Pour fabriquer une cellule à oxyde de césium, on couvre les parois en verre d'un ballon par une couche d'argent et on il est oxydé à la profondeur de 100 à 200 couche monomoléculaire. La couche oxydée est réduite, ensuite, dans les vapeurs de césium.

La sensibilité integrale de cette cellule est petite (1 - 20 ma/lm), c'est pourquoi on mesure le courant formé après amplification préliminaire.

La fig.25. donne la caractéristique spectrale de la cellule à oxyde de Cs employée de 500 à 1000 nm et de 500 à 200 nm (au-dessous de 350 nm le ballon doit avoir une fenêtre de quartz. fig.22 - 4).

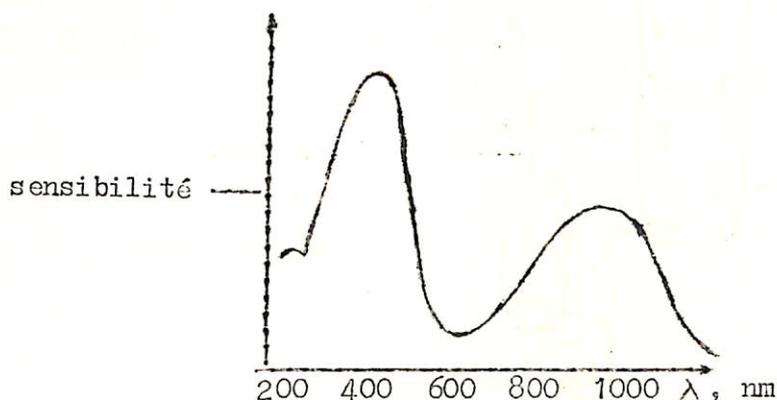


Fig.25. Caractéristique spectrale d'une cellule à oxyde de sésium.

Cette cellule peut se fatiguer avec le travail. La fatigue dépend de la composition spectrale de la lumière frappant la cathode. La sensibilité peut réparaître après le maintien à l'obscurité ou bien plus vite, après l'irradiation par les rayons infra-rouges. La cellule est sensible à la variation de la température.

2). Amplification.

On peut mesurer des courants jusqu'à 10^{-14} A, dans les meilleures conditions de sensibilité on d'éclairement, une cellule débite quelques μ A, aussi une amplification est-elle souvent nécessaire (cas de rayonnements monochromatiques, où l'on n'isole qu'une petite partie de l'énergie du spectre).

On peut utiliser la méthode habituelle, c'est-à-dire faire débiter le courant à travers une forte résistance ($10^9 - 10^{12}$ ohms) qui remplace le galvanomètre, la différence de potentiel ainsi créé est amplifiée par une triode dont il suffit de mesurer le courant - plaque (fig.26.).

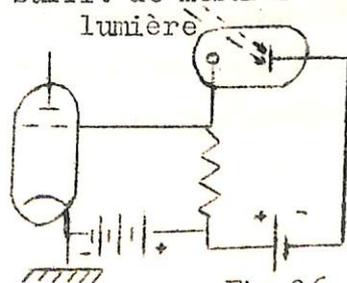


Fig.26.

On utilise également les multiplicateurs d'électrons, dont un schéma est donné à la figure (27), c'est une surface photosensible analogue aux cellules précédentes on y adjoint des électrodes positivement chargées, ou dynodes, en série, le tout scellé dans un tube sous vide.

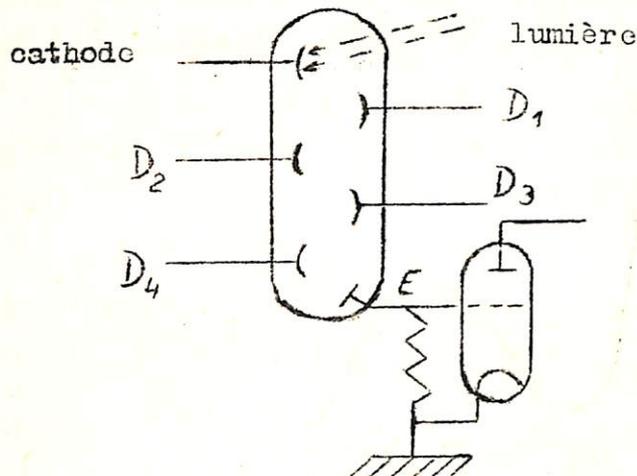


Fig. 27.

Amplificateur

Les photoélectrons libérés de la cathode C sont dirigés sur la 1^{er} dynode D₁, maintenue à un potentiel 100 V plus élevé, si les électrons frappant D₁ ont acquis une énergie suffisante dans le champ accélérant plusieurs électrons secondaires sont émis par électron incident et sont dirigés vers D₂ de potentiel 100 V plus positif que D₁, où le même processus se répète. Par cascade, on obtient finalement un écoulement d'électron par le collecteur E, et un courant amplifié 10⁶ fois. Des champs de guidage doivent être utilisés pour que les électrons suivent le trajet voulu.

La sensibilité tend à changer pendant l'exposition, les effets de fatigue croissent lorsque le courant augmente, cette fatigue devient excessive et tend à ne plus devenir réversible lorsqu'on atteint 1 mA.

3). Cellule à couche d'arrêt.

Une cellule à couche d'arrêt est constituée par une plaque de cuivre ou acier recouverte d'une couche fine d'un semi-conducteur (Se ou Cu₂O). Lui-même recouvert d'un fin dépôt de Au, Pt ou autre métal; les 2 métaux extrêmes sont reliés à un galvanomètre.

La couche à la jonction Se-film métallique offre une forte résistance au courant d'électrons mais, par irradiation, les électrons acquièrent suffisamment d'énergie pour vaincre cette barrière, et un courant traverse le galvanomètre; ceci en l'absence de voltage extérieur.

Caractéristique.

Le courant émis est proportionnel à l'intensité du rayonnement incident, pourvu que la résistance du circuit extérieur (galvanomètre) soit faible (100 ohms) autrement, le courant croît avec l'intensité, moins rapidement qu'avec une faible résistance (fig.28.).

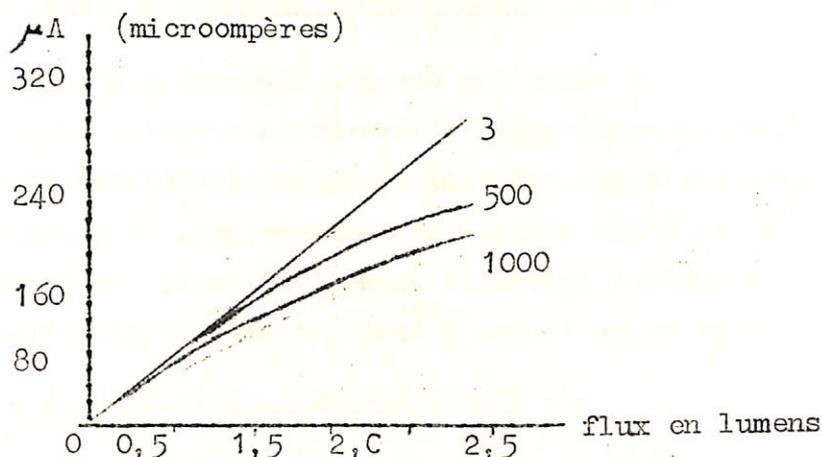


Fig.28.

Ce courant est généralement élevée (de l'ordre de 100 μA par lumen) et les mesures peuvent être faites avec un galvanomètre, par contre l'amplification n'est pas pratique, car le voltage de la cellule est bas.

La figure .29. donne les courbes de sensibilité spectrale de cellule à Se et Cu_2O , cette dernière est très sensible aux variations de température (1% par degré).

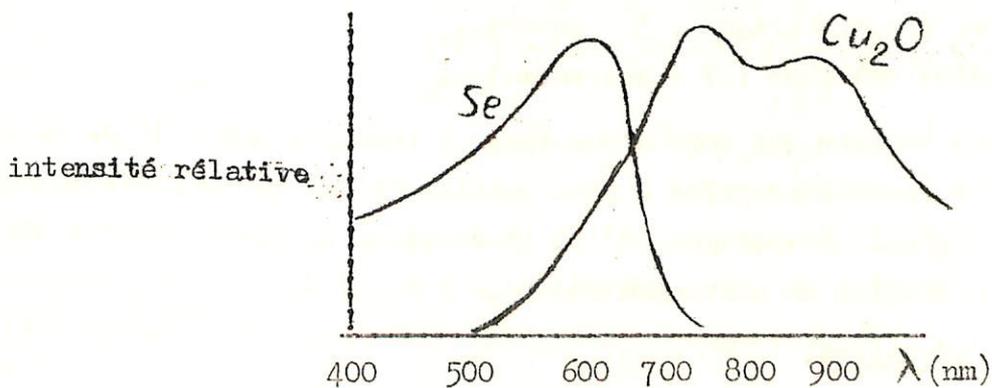


Fig.29.

Ces cellules subissent une fatigue, se traduisant par une diminution du courant lors d'une exposition prolongée à la lumière la sensibilité peut réparaître après maintien à l'obscurité. La sensibilité intégrale de la cellule à S_e dont la surface est 12 cm est à peu près égale à 350 - 500 ma/lm et la $f_e.m$ de cette cellule est égale à 250 - 400 mV.

13. Principaux types d'appareils photoélectriques.

Au cours des dosages photolorimétrique on juge l'intensité de la lumière ayant passé à travers la solution d'après l'intensité du courant photoélectrique créé par suite de l'éclairage de la surface sensibilisée à la lumière d'une cellule photoélectrique. On enregistre ce courant au moyen d'un galvanomètre introduit dans le circuit. Les photolorimètres peuvent être de deux types : ceux à bras ^{un} "et ceux à" deux bras".

a). Photolorimètre avec "un bras".

Le schéma principal d'un photolorimètre avec un seul bras optique est représenté sur la fig.30.

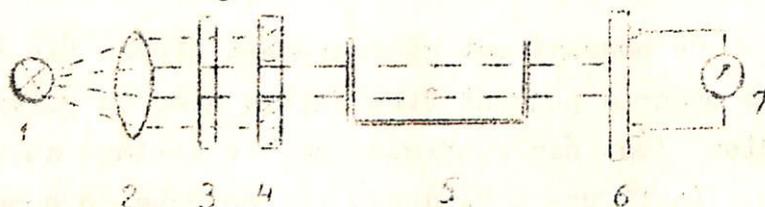


Fig.30. Schéma d'un photolorimètre à un seul bras optique.

- 1 - lampe à incandescence, 2 - lentille.
- 3 - photofiltre, 4 - diaphragme ; 5 - cuvette.
- 6 - cellule photoélectrique ; 7 - galvanomètre.

La lumière qui part d'une lampe à incandescence (1) se développe en un faisceau parallèle grâce à une lentille (2) et après avoir traversé le photofiltre (3), le diaphragme (4) et la solution contenue dans la cuvette, (5) elle parvient à un galvanomètre (6).

1. Appareils à déviation.

On verse dans une cuvette la solution du solvant et on mesure la déviation d'un galvanomètre n_1 . Ensuite on remplace le solvant dans la cuvette par une solution étalon (on a analysé) et on mesure à nouveau la déviation du galvanomètre n_2 .

Designons : I_0 - intensité du faisceau lumineux incident ; I_1 - intensité du faisceau lumineux à la sortie d'une cuvette avec le solvant, I_2 - intensité du faisceau lumineux à la sortie d'une cuvette avec la solution étalon (ou à analyser).

Alors, pour le solvant on peut écrire :

$$\lg \frac{I_0}{I_1} = \lg I_0 - \lg I_1 = \epsilon_1 l \quad (I - 26)$$

où ϵ_1 - coefficient d'extinction molaire du solvant (de la solution "essai à blanc").

Pour la solution à analyser, on a :

$$\lg \frac{I_0}{I_2} = \lg I_0 - \lg I_2 = \epsilon_1 l + \epsilon_2 l C_2 \quad (I - 27)$$

où ϵ_2 - coefficient d'extinction molaire de solution à analyser et C_2 - sa concentration. En soustrayant (I - 26) de (I - 27) on a :

$$\epsilon_2 l C_2 = \lg I_1 - \lg I_2.$$

Mais nous savons que l'intensité du courant i_1 , dont et la déviation du galvanomètre n_1 , sont proportionnelles à l'intensité lumineuse reçue I_1 . Par conséquent n_2 est proportionnelle à I_2 .

$$\begin{aligned} \text{D'où} \quad & \lg I_1 - \lg I_2 = \lg n_1 - \lg n_2 \\ \text{et} \quad & \epsilon_2 l C_2 = \lg n_1 - \lg n_2 = \lg \frac{n_1}{n_2} = D \end{aligned}$$

Donc, on peut tracer le graphique $\lg \frac{n_1}{n_2} = f(c)$. Ce graphique doit présenter une ligne droite.

La mesure n'est correcte que si la proportionnalité de n (i) à I est conservée. Pour cette raison, s'il y a amplification du courant elle doit être parfaitement linéaire. Par ailleurs la source lumineuse et la cellule doivent rester identiques à elle-mêmes pendant la mesure. L'alimentation de la source doit donc être parfaitement stabilisée.

2. Appareils de zéro à compensation électrique.

Le galvanomètre peut être utilisé comme instrument de zéro. Lorsque I_0 est remplacé par I , la chute du potentiel produite par le courant débité par la cellule dans une résistance varie. Le galvanomètre est ramené à sa position initiale au moyen d'un potentiomètre auxiliaire étalonné et dont le mouvement est lié à celui de l'échelle de lecture.

3. Appareils à compensation optique.

On effectue d'abord une mesure avec la solution à analyser et par compensation électrique on ramène le galvanomètre au zéro. On introduit ensuite l'essai à blanc, le galvanomètre dévie, on le ramène à la position précédente par affaiblissement du faisceau lumineux.

b). Photocolorimètre avec „deux bras“ (deux faisceaux lumineux).

Les photocolorimètres à deux bras optiques que l'on appelle aussi différentielle se distinguent du photocolorimètre à un seul bras optique, par le fait que, tout en disposant de la même source de lumière, ils contiennent deux systèmes optiques identiques, disposés symétriquement.

On peut égaliser les deux faisceaux lumineux par compensation optique, c'est-à-dire par affaiblissement de l'un des faisceaux lumineux jusqu'à égalité des deux faisceaux.

Ceci peut être obtenu au moyen d'un coin absorbant (coin gris) qui absorbe également à toutes les longueurs d'ondes. On le déplace perpendiculairement au faisceau lumineux à affaiblir de façon sur le trajet de celui-ci une épaisseur absorbante plus ou moins grande. Mais les coins ne sont pas parfaits et la précision est de l'ordre de $\pm 1\%$ (erreur relative).

Le schéma principal de cette appareil est présente sur la fig.31.

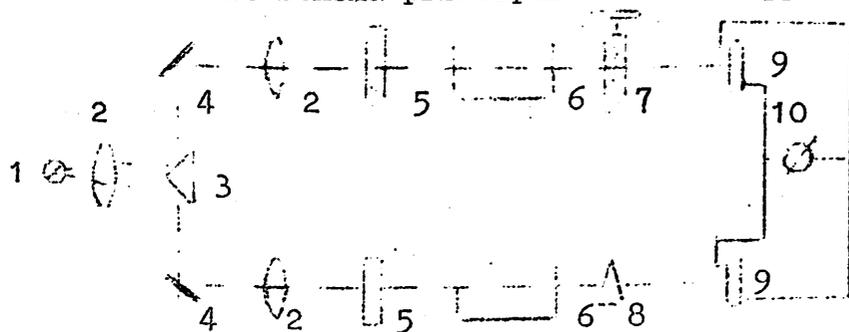


Fig.31.

En l'URSS ce schéma est utilisé dans le photoélectrocolorimètre FEC - M (Φ)K - M). Ce appareil à l'optique de verre transparent pour la radiation visible. La lampe à incandescence est utilisée comme source lumineuse. Les cellules photovoltaïque de césium ne sont sensibles que dans l'intervalle des longueurs d'ondes 400 - 700 nm, donc l'appareil ne peut être utilisé que pour le domaine du spectre visible.

Les largeurs des bandes transmises des filtres utilisés sont égales à 50 - 80 nm. C'est pourquoi, cet appareil peut être employé pour l'analyse quantitative, mais absolument inapte à l'étude des spectres d'absorption.

La lumière passe à travers une lentille (2) et se divise en deux flux lumineux. Ces flux se reflètent par les miroirs (4), passent ensuite à travers les filtres choisis (5), puis les cuvettes (6) avec la solution à étudier et cette à essai à blanc et, après avoir traversé la diaphragme ou le coin absorbants⁽⁸⁾, elle frappe les photoéléments (9)

Pour mesurer la densité optique d'une solution, on met initialement l'eau distillée dans les deux cuvettes. La diaphragme (7) à l'ouverture minimale ($D = 0$). On égalise l'intensité de deux faisceaux lumineux en faisant le coin absorbant, le galvanomètre indique le zéro. Ensuite, on change le solvant dans la cuvette (6) par la solution à analyser et on ramène l'aiguille du galvanomètre au zéro à l'aide d'un diaphragme 7. On effectue la lecture de la densité optique sur l'échelle rouge de la diaphragme.

Les appareils d'un autre type contiennent deux diaphragmes (FEC - 56M) ont petite différence dans la mesure de densité optique. Le schéma de cet appareils présenté sur la fig .32.

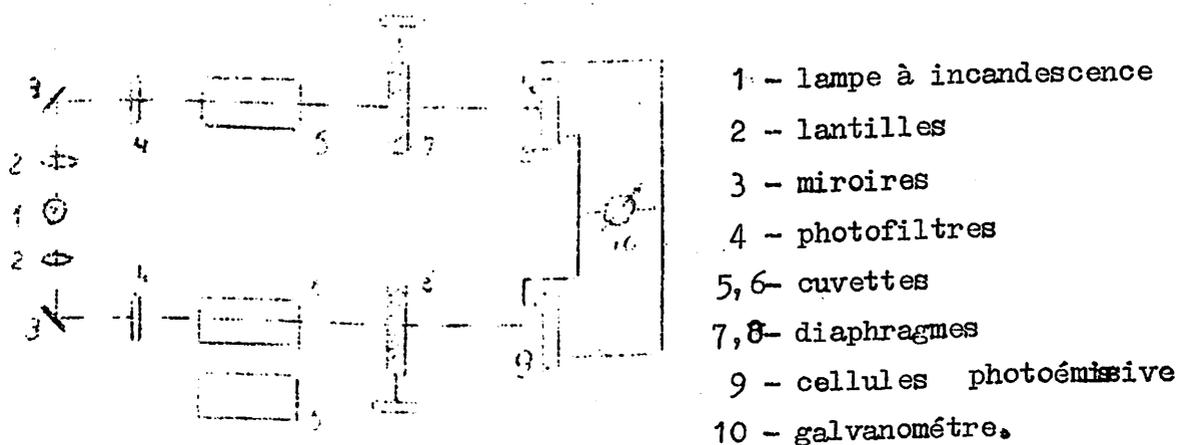


Fig.32.

a

Le photocolorimètre FEC - 56M le verre special optique qui permet de travailler dans le spectre visible et ultra-violet proche (à partir de 300 nm). L'appareil a deux lampes : une à incandescence et l'autre à vapeurs de mercure. Comme récepteur, on utilise le cellule à antimoine de sésium.

Les filtres utilisés ont les largeurs des bandes transmises étroites 30 + 40nm, cet appareil peut être utilisé pour étudier les spectres d'absorption dans l'intervalle des longueurs d'ondes 300 + 700nm. Les maximums de transmissions des ces photofiltres correspondent pratiquement avec les raies dans le spectre d'émission, c'est pourquoi avec la lampe à vapeurs de mercure, on peut effectuer la mesure sur les longueurs d'ondes proches des bandes de radiations monochromatiques : $\lambda_{nm} = 577,9 ; 546 ; 436 ; 405 ; 365 ; 313$.

Pour mesurer la densité optique d'une solution on verse dans une cuvette (5) le solvant et dans l'autre (6) la solution à mesurer et on égalise l'intensité de deux faisceaux lumineux à l'aide de diaphragme (8). Le diaphragme (9) ouverte complètement correspond à $D = 0$. On change la cuvette (6) avec la solution par la cuvette (5) avec le solvant et on remène l'aiguille du galvanomètre au zéro en fermant la diaphragme (9). On lit la densité optique d'après l'échelle rouge sur la diaphragme (9).

Ces deux appareils présentent l'avantage suivant : le résultat du dosage n'est nullement influence par n'importe quelles oscillations de l'incandescence de la lampe, dues à des variations de tension dans le réseau.

c). Spectrophotomètre (SPH - 16).

Les appareils les plus importants et les plus précis sont les spectrophotomètres de différentes espèces; mais le schéma optique principal est presque la même pour tous les appareils. Comme exemple, envisageons le spectrophotomètre SPH - 16 (COP - 16). Cet appareil à l'optique de quartz, le prisme ou le réseau, qui permet d'effectuer les mesures de l'absorption de la radiation dans le visible, l'ultra-violet proche et l'infra-rouge proche domaines du spectre. Comme source lumineuse l'appareil comprend deux lampes : une l'hydrogène pour l'obtention de la radiation ultra-violet (200 + 350 nm) et une lampe à incandescence avec le filament de tungstène pour le domaine visible et infra-rouge. SPH - 16 appartient au type des appareils optiques dans lesquels est adopté le principe d'égalisation de l'intensité du faisceau lumineux à l'aide d'une résistance branchée dans une chaîne d'une cellule photoélectrique. Dans l'appareil, il existe 2 cellules photoélectrique : à antimoine de césium pour l'enregistrement de l'intensité de la radiation dans le domaine de 200 + 650 nm et oxyde de césium pour le domaine de 600 + 1000 nm.

Dans le schéma optique, il y a deux filtres lumineux du verre YVS - 2 (УФС-2) pour le domaine 320 - 380 nm et du verre OS - 14 (ОС - 14) pour 590 - 700 nm qui servent à diminuer la radiation diffusée. Le schéma principal de C - 16 est présenté sur la fig.33.

La lumière d'une source (1) passe au miroir-condenseur (2) qui dirige les faisceaux sur le miroir plat (3) les tournant sur 90° et les dirigeant sur la fente d'entrée (4) du monochromateur. L'objectif de miroire (6) dirige les faisceaux lumineux parallèles sur le prisme (5) qui

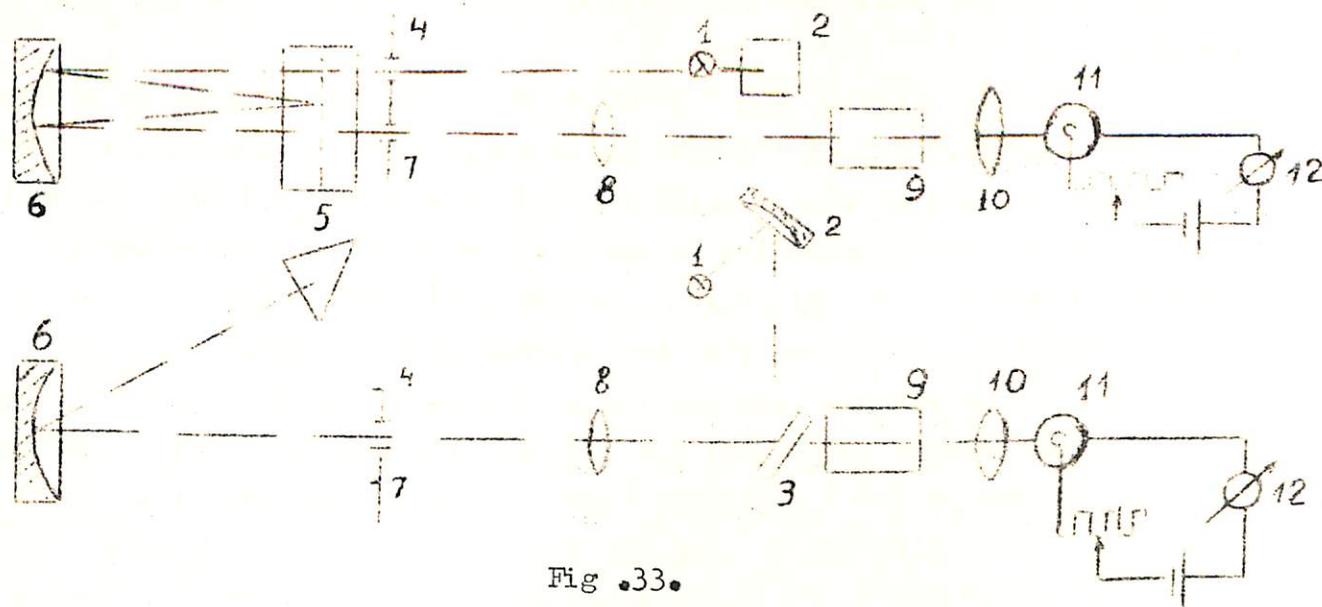


Fig .33.

Il disperse en spectre monochromatique et le rend de nouveau à l'objectif (6). Puis, les faisceaux monochromatique passent à travers la fente de sortie (7) située sous la fente d'entrée, les lentille, la cuvette et arrivent à la cellule photoélectrique. La cellule est branchée sur un galvanomètre à zéro (12) dont l'échelle est graduée en densité optique et en transmission. La résistance (11) sert au réglage du zéro du courant dans la chaîne de la cellule photoélectrique.

Le principe de la mesure de la densité optique reste le même que pour les autres appareils avec un bras optique.

14. Titrages colorimétriques.

La densité optique est une fonction linéaire des concentrations des différents corps absorbants, on peut suivre les variations de concentrations au cours d'une réaction ou simplement mettre en évidence la fin de la réaction de dosage.

Il s'agit donc alors d'une volumétrie (ou encore d'une colorimétrie). On tracera des courbes de titrage $D = f(V)$ -quantité (volume de réactif ajouté). Ce sont des droites si la réaction est suffisamment quantitative.

De même que les autres méthodes qui donnent des indications reliées linéairement aux concentrations (conductimétrie, ampérométrie, etc) celle-ci a les caractéristiques suivantes :

Il n'est pas nécessaire que la réaction soit quantitative. Ce sont les points où la réaction est totale que l'on doit déterminer, c'est-à-dire ceux qui sont suffisamment éloignés du point équivalent. Quelques points suffisent.

La dilution due à l'addition de réactif au cours du titrage déforme les courbes. On doit l'éviter en amenant, avant chaque mesure, à un volume connu. On peut encore à la rigueur titrer avec une solution concentrée contenue dans une micro-burette. Il est alors nécessaire d'effectuer la correction de dilution en multipliant les résultats par $\frac{V_{in} + V_{aj}}{V_{in}}$ (Si on prépare le réactif par coulométrie, cet inconvénient disparaît).

La méthode présente les avantages de la colorimétrie : choix des réactifs absorbants ou donnant des composés absorbants, choix de la longueur d'onde, y compris l'ultra-violet, comme facteur de sélectivité.

Élimination de composés gênants par l'essai à blanc.

Grande précision des mesures dans des conditions convenables.

Possibilité de comparaison de deux solutions avec une grande

précision en particulier avec les appareils à double faisceau.

Grande sensibilité qui permet les titrages en solution très dilués.

Par rapport à la colorimétrie directe, l'avantage principal est qu'il n'est pas nécessaire d'avoir un spectrophotomètre. Monochromatique pour obtenir une bonne précision. Les étalonnages sont supprimés, mais on doit disposer d'une solution titrée (volumétrie) ou opérer par coulométrie. Par ailleurs le point équivalent peut être obtenu graphiquement avec précision dans de nombreux cas.

En outre le titrage peut être automatique. Certains appareils permettent l'enregistrement de la courbe de titrage.

Par rapport aux titrages visuels avec des indicateurs, elle offre la possibilité d'opérer avec des concentrations beaucoup plus faibles 10^{-2} , 10^{-3} , parfois 10^{-4} au lieu de 10^{-1} et rarement 10^{-2} .

La spectrophotométrie est beaucoup plus sensible que l'observation directe.

Par rapport aux titrages ampérométriques, potentiométriques et conductimétriques, elle a l'avantage d'une sensibilité parfois plus grande et d'un domaine d'application différent en ce qui concerne les réactions utilisables et les solvants.

En particulier les solvants peu dissociants sont utilisables et des nombreuses combinaisons organo-minérales peuvent servir pour des dosages soit dans des solvants, soit dans des mélanges eau-solvant.

Cependant on doit disposer d'un appareil convenable (schéma principal présente sur la fig.34.) permettant l'accès à la cuve et en particulier d'une microburette ou d'un dispositif coulométrique si logeant dans la cuve.

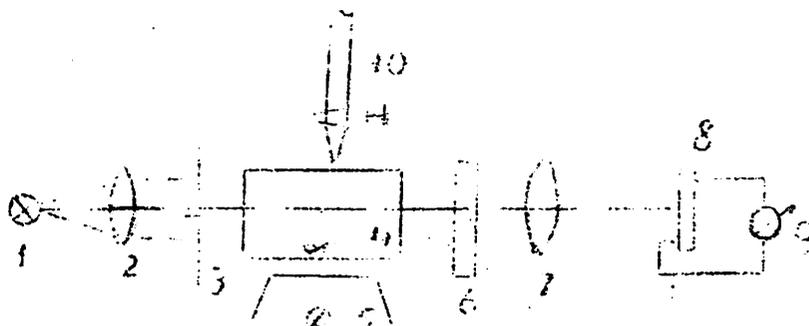


Fig.34. Schéma d'un titrimètre photoélectrique.

- 1 - lampe à incandescence ; 2, 6 - lentilles ; 3 - diaphragme ;
- 4 - cuve ; 5 - agitateur électro-magnétique ; 6 - photofiltre ; 7 - cellule photoélectrique ; 9 - galvanomètre ; 10 - microburette.

Une attention particulière doit être portée aux variations de température dues aux chaleurs de réactions, même en solution diluée.

Exemples du titrage colorimétrique.

La réaction de titrage est suivie par absorption si l'un des réactifs ou l'un des produits formés est absorbant. 1. Le magnésium ou le calcium sont titrés par volumétrie de l'EDTA à PH = 10 en utilisant le Noir eriochrome T comme indicateur coloré (fig.35.).

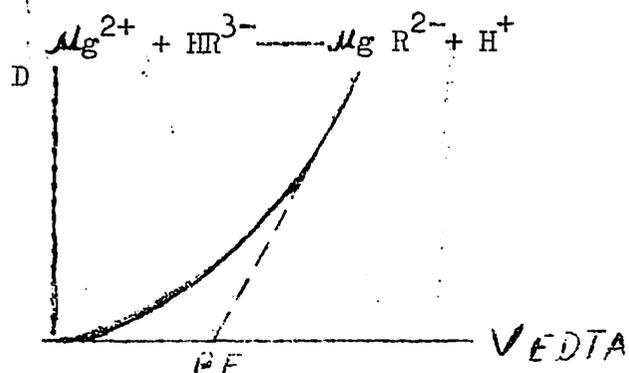


Fig.35. Titrage colorimétrique des ions Mg^{2+} par l'EDTA à 220 nm.

La première méthode consiste à définir le virage de l'indicateur par photométrie en fixant la longueur d'onde au voisinage 650 nm.

La seconde méthode met à profit la forte absorbance des ions HR^{3-} dans l'intervalle 220 - 250 nm. La réactif étant seul corps absorbant, la courbe de titrage est alors représentée par la figure.35. En l'absence d'une réaction parfaitement quantitative, le point équivalent est déterminée par l'interaction des tangentes à la courbe au début du titrage et en présence d'un excès de réactif.

2. On peut encore utiliser la coloration du complexe de Cu avec l'EDTA. La solution du Cu a une forte absorption à 745 nm. On opère en tampon chloracétique de $\text{pH} = 2,5$ pour éviter la précipitation préalable de l'ion Cu^{2+} .

La courbe du titrage à l'allure de la figure.36. Puisque le complexe formé est le seul corps absorbant dans ces conditions.

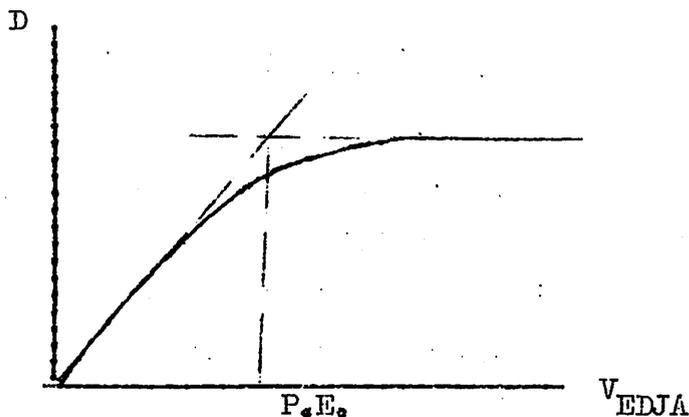


Fig.36. Titrage colorimétrique du cuivre (II) par l'EDTA à 745 nm.

Cette méthode est applicable aux dosages du nickel ($\lambda = 1000\text{nm}$) ou du fer (III) ($\lambda = 470\text{nm}$).

3. On peut souvent titrer successivement plusieurs composés. Par exemple, titrage de Fe (III) et de Cu (II) par l'EDTA. A $\text{pH} = 2$, on a successivement formation des complexes FeR^{3-} puis CuR^{2-} . A 745nm, CuR^{2-} absorbe seul. La courbe de titrage correspondante est présentée sur la figure.37.

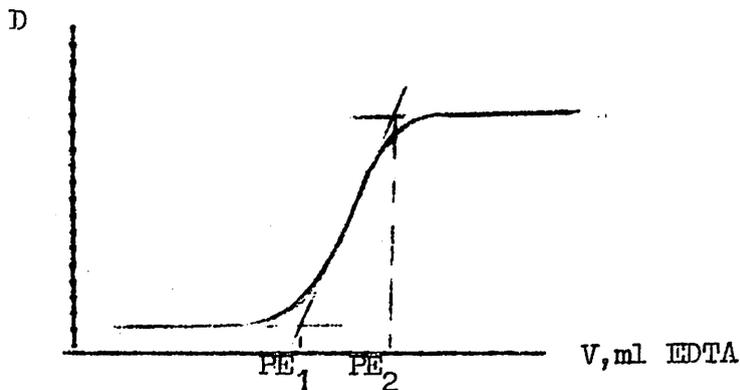


Fig.37.

Si l'on opère avec des solutions suffisamment concentrées, la fin de la réaction peut être mise en évidence par la brusque variation de densité optique ce qui permet de rendre aisément le titrage automatique.

Certains appareils automatiques donnent la courbe $\frac{dD}{dV}$ au cours du titrage. Si on opère sur des solutions dans les concentrations sont de l'ordre de grandeurs de celles de l'indicateur, c'est un cas particulier des réactions successives. L'indicateur permet alors de déceler le point équivalent.

CHAPITRE II.

NEPHELOMETRIE ET TURBIDIMETRIE.

Lorsque le corps à doser peut être précipité sous forme d'une suspension assez stable, on peut utiliser deux méthodes voisines de la colorimétrie mais d'application beaucoup plus restreinte : la solution contenant le précipité en suspension est traversée par un faisceau lumineux dont l'intensité initiale est I_0 . On peut alors déterminer l'intensité I du faisceau émergent de la solution dans le sens du faisceau incident (turbidimétrie) ou l'intensité I_d émergent dans une autre direction (néphélométrie) fig.38.

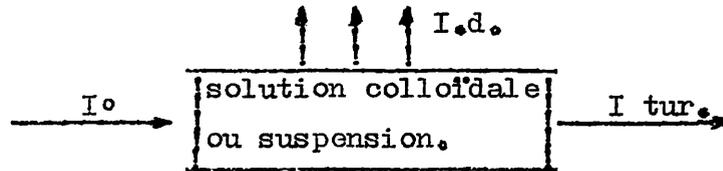


Fig.38.

D'une manière analogue à ce que nous avons vu en colorimétrie, le rapport $\frac{I_0}{I}$ et l'intensité I_d sont des fonctions croissantes de la concentration du corps précipité.

La méthode d'analyse néphélométrique est basée sur la mesure de l'intensité de la lumière diffusée par une suspension. D'après la loi de REYLEIGH.

$$I_d = I_0 / \frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2} \frac{N V^2}{\lambda^4 r^2} (1 + \cos^2 B) / \dots (1).$$

où I_0 et I_d - intensités des faisceau lumineux initiale et diffusé ; n_1 et n_2 - indices de réfraction des particules (n_2) et de la solution (n_1) ;

V - volume d'une particule ;

r - distance jusqu'au receptrer de la lumière diffusée ;

λ - longueur d'onde ;

N - nombre de particules dans une solution ;

B - angle entre les faisceau lumineux tombant et réflété.

D'après (1), on voit que I_d dépend fortement de la longueur d'onde (λ) ; l'intensité de la lumière diffusée est augmentée rapidement avec la diminution de longueur d'onde de la lumière tombante. Alors, la lumière rouge ($\lambda = 625 - 750\text{nm}$), est dispersée moins que les autres ; on utilise ce phenomén dans la pratique, pour la signale "stop", par exemple.

Les valeurs r , B , n_1 , n_2 ne dépendent que de la construction de l'appareillage et de la nature de la solution, donc on peut dire que pour une analyse elles sont constantes, alors :

$$I_d = I_0 K \frac{N v^2}{\lambda^4} \quad (\text{II} - 2).$$

La concentration molaire de la suspension peut être représentée d'une façon suivante :

$$C = \frac{N}{N_A V} \longrightarrow N = C N_A V \quad (\text{II} - 3).$$

où N_A -- nombre d'Avogadro

V -- volume d'une solution suspendue.

En mettant (II - 3) dans l'équation (II - 2), on a :

$$I_d = I_0 K \frac{N_A C V^2}{\lambda^4} \quad (\text{II} - 4)$$

Pour la lumière monochromatique λ , V , v , N_A sont constantes, c'est pourquoi on peut écrire :

$$I_d = I_0 K' C \quad (\text{II} - 5)$$

$$\frac{I_d}{I_0} = K' C \quad (\text{II} - 6)$$

L'équation (II - 6) montre que le rapport de l'intensité de la lumière diffusée sur l'intensité de la lumière tombante (initiale) est proportionnelle à la concentration de la solution à analyser pour la néphé-
lométrie. Il est évident, que le graphique $I_d/I_0 = f(c)$ doit présenter une ligne droite. (Fig.39.)

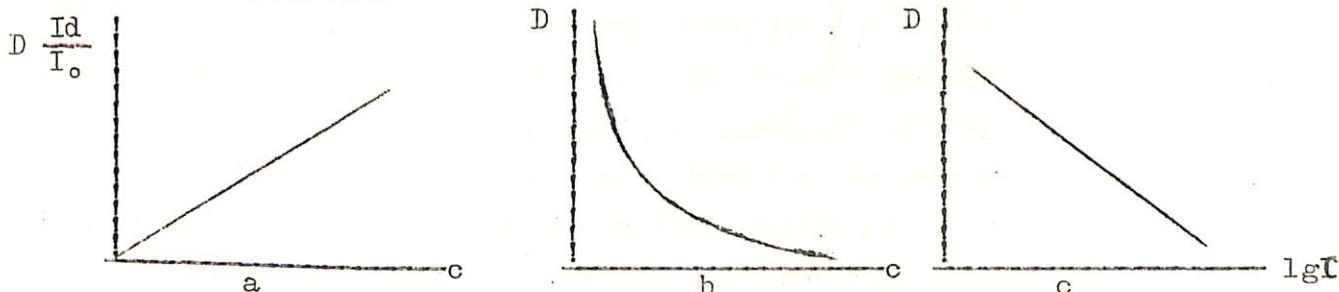


Fig.39.

Mais, parfois, on fait le graphique $D_{app} = f(c)$, où D_{app} est la densité optique apparente, $D = - \lg \frac{I_d}{I_0}$. De l'équation (II - 6) on a :

$$D_{app} = - \lg C - \lg K' \quad (\text{II} - 7)$$

c'est-à-dire D_{app} diminue avec l'accroissement de la concentration ce qui est clair, parceque la quantité des particules diffusées augmentent avec la croissance de la concentration et, par suite, l'intensité de la lumière diffusée est élevée.

D'après l'équation (II - 7), le graphique $D_{app} = f(lgc)$ est linéaire, par contre le graphique $D_{app} = f(c)$ (fig.39. a, b, c). Pour le néphé-
lométrie on utilise comme d'habitude les néphélomètres de types différents.

Le schéma principal d'un néphélomètre est présenté sur la fig.40.

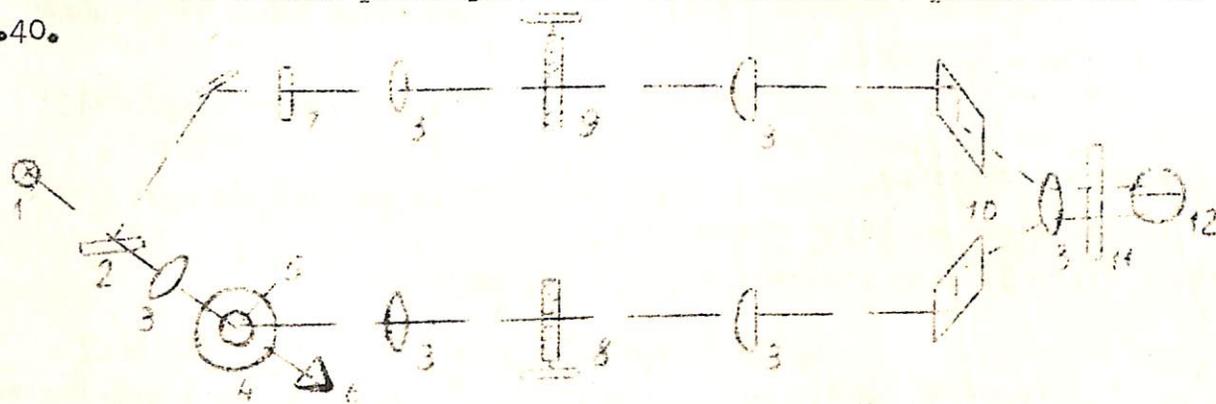


Fig.40. Schéma principal d'un néphélomètre.

- 1 - lampe à incandescence ; 2 - plaque en verre semitransparent ;
- 3 - lentilles ; 4 - chambre avec l'eau distillée ; 5 - cuve ;
- 6 - capteur de la lumière ; 7 - dispergateurs de la lumière ;
- 8,9-diaphragmes ; 10 - lentilles ; 11 - filtres ; 12 - écran(couleur).

La lumière de la lampe à incandescence (1) passe à travers le disque en verre semitransparent; une partie du faisceau lumineux se reflète. Le faisceaux lumineux passe à travers une lentille (3), la chambre avec l'eau distillée (qui est utilisée pour diminuer la dispersion de la lumière par les parois de la cuve) dans laquelle se place la cuve (5) avec la solution à analyser. Le faisceaux lumineux qui est transmis par la cuve s'éteint dans le capteur de la lumière. La lumière qui se reflète de la suspension passe par les lentilles, le diaphragme (8) et tombe sur l'écran (12). L'autre partie du faisceau lumineux passe par le dispergateur (7), la diaphragme (9), qu'on utilise pour l'affaiblissement de l'intensité du faisceaux, et elle tombe sur l'écran (12), aussi. Les manches des diaphragmes (8,9), ont les deux échelles : noire - graduée en transmission et rouge-graduée en densité optique (D_{app}).

La turbidimétrie consiste en la mesure de l'indensité transmise; soit la densité optique $lg \frac{I_d}{I_0} = \frac{T}{2,3} \cdot l$ la turbidimétrie T du milieu étant reliée linéairement à la concentration du corps en suspension, pour une grosseur de grains donnée.

Autrement dit, la turbidimétrie est suivie de l'équation :

$$\lg \frac{I_d}{I_0} = - KIC \quad (\text{II} - 8)$$

où K - facteur d'opacité d'une solution. Cette formule est semblable de l'équation de LAMBERT - Beer.

En turbidimétrie on peut utiliser les mêmes appareils que pour la colorimétrie et la spectrophotométrie.

Ces méthodes peuvent être sensibles, en particulier, si les particules sont absorbantes (colorées) ou optiques. Si elles sont transparentes on a intérêt à utiliser des radiations de courte longueur d'ondes (compte tenu de la sensibilité du récepteur). S'il y a en plus absorption, il faut se rapprocher du maximum d'absorption.

Les méthodes néphélométrique et turbidimétriques sont peu précises. Les erreurs provenant de la mesure photométrique sont en général négligeables devant celles qui sont dues au manque de reproductibilité des suspensions. Il est en effet très difficile d'avoir pour chaque mesure la même grosseur de grains que lors de l'étalonnage. De nombreux facteurs interviennent : concentration du corps à doser, vitesse d'addition du réactif, agitation, température, présence de substance étrangères, etc... De plus la grosseur des grains varie au cours du temps. On peut empêcher le grossissement des cristaux, par addition de corps tensio-actifs, de gélatine, d'amidon, etc... Il faut donc suivre rigoureusement le même mode opératoire pour la préparation des différents étalons et de la solution à doser.

L'analyse néphélométrique ou turbidimétrique peut être utilisée pour le dosage de Cl^- ou SO_4^{2-} , par exemple.

VIII POTENTIOMETRIE.

Comme son nom l'indique cette méthode met en jeu la détermination de potentiels. Elle est basée sur la mesure du potentiel de l'électrode et l'établissement de la dépendance entre le potentiel du système et les concentrations des ions en solution.

1. POTENTIEL D'EQUILIBRE.

Soit une solution contenant le système oxydo-réducteur :



Lorsqu'on plonge un fil conducteur inattaquable dans cette solution, par exemple un fil de platine, un échange incessant d'électrons a lieu entre le fil et les corps oxydants et réducteurs qui viennent frapper l'électrode. Il s'établit finalement un équilibre au cours duquel l'échange : $\text{Ox} + ne \rightleftharpoons \text{Red.}$ se fait à la même vitesse que l'échange inverse



A ce moment, la composition de la solution au voisinage de l'électrode ne change plus et le fil prend un potentiel d'équilibre donné par la formule de NERNST :

$$E_{eq} = E_0 + \frac{R T}{n F} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \quad \text{où : } 3.3$$

E_0 est une constante caractéristique du système oxydo-réducteur considéré que l'on appelle potentiel normal ;

R - constante des gaz parfaits est égal à 8,313 joules/mole degré.

T - température absolue.

n - nombre d'électrons mis en jeu.

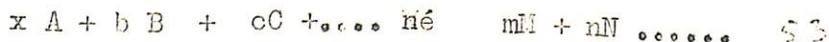
F - nombre de FARADAY égal à 96500 C.

$[\text{Ox}]$ et $[\text{Red}]$ - sont les activités de l'oxydant et du réducteur.

En remplaçant les lettres par leurs valeurs à la température de 18°C et en transformant les logarithmes népériens en logarithmes décimaux on obtient :

$$E_{eq} = E_0 + \frac{0,058}{n} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \quad 4.3$$

Dans le cas général où le système oxydo-réducteur est représenté par :



où indique que le corps existe à l'état solide, on a

$$E_{\text{éq}} = E_0 + \frac{0,058}{n} \lg \frac{A^a/C^c}{M^m/N^n} \quad 6.3$$

et l'activité du corps B qui saturer la solution ne figure pas dans la formule. Alors, la détermination du potentiel d'équilibre d'un système permet de caractériser son pouvoir oxydo-réducteur (voir le tableau), de prévoir les réactions chimiques d'oxydo-réduction et les réactions électrochimiques rapides. La détermination du potentiel de l'électrode indicatrice permet de connaître la concentration au cours d'une réaction chimique.

On peut ainsi déterminer le point équivalent d'une réaction de dosage. C'est le titrage potentiométrique.

Tableau 3.

Les valeurs des potentiels standards de quelques couples oxydo-réducteur.

E_0, v	E_0, v	E_0, v
$MnO_4^- / MnO_2 \quad + 1,67$	$NO_3^- / NO_2^- \quad + 0,94$	$2H^+ / H_2 \text{ (gaz)} \quad + 0,00$
$MnO_4^- / Mn^{+2} \quad + 1,52$	$Fe^{+3} / Fe^{+2} \quad + 0,77$	$2CO_2 \text{ gaz} / C_2O_4^{2-} \quad - 0,49$
$BrO_3^- / Br \quad + 1,44$	$J_2 / 2J^- \quad + 0,62$	$S / S^{2-} \quad - 0,51$
$Cr_2O_7^{2-} / 2Cr^{+3} \quad + 1,36$	$Ag^+ / Ag \quad + 0,27$	$Zn^{+2} / Zn \quad - 0,76$
$Cl_2 \text{ gaz} / 2Cl^- \quad + 1,36$	$Sn^{+4} / Sn^{+2} \quad + 0,15$	

On sait que E_0 (le potentiel standard) est déterminé par la nature des ions qui déterminent le potentiel. Si vous voulez E_0 c'est une caractéristique qualitative. L'équation de NERNST est la base quantitative de la potentiométrie. Il faut souligner que les valeurs $[Me^{+n}]$, $[Ox]$, $[Red]$ sont les concentrations des ions qui déterminent le potentiel. Il faut bien distinguer la différence entre la définition de la concentration et de l'activité. L'activité n'est pas égale à la concentration. On peut comprendre ça en considérant un exemple : HCl et CH_3COOH à 0,1N. Les concentrations des acides sont les mêmes. Si on effectue le titrage par la soude les résultats seront les mêmes, mais les valeurs du $PH = -\lg [H^+]$ ne seront pas les mêmes pour HCl à 0,1N $PH = 1$, pour CH_3COOH à 0,1N $PH = 3$.

Dans le cas considéré seulement les ions d'hydrogène, qui ne sont pas liés avec CH_3COO^- déterminent le potentiel mesuré.

C'est pourquoi le potentiel d'une électrode en platine plongée dans la solution de HCl est différent de celui de l'électrode plongée dans l'acide acétique.

Les concentrations des ions des métaux $[Me^{+n}]$ ne sont pas égales à leurs activités. Les ions des métaux forment souvent les complexes très faibles avec les anions, tels que Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- etc.....

La formation de tels sortes de complexes influe sur la potentiométrie. On sait que certains ions forment les complexes avec les molécules d'eau.

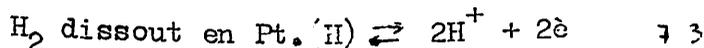
C'est pourquoi la détermination directe du potentiel d'une électrode plongée dans la solution et puis le calcul d'après l'équation de NERNST sont appliquées seulement pour la détermination du PH de la solution. L'importance de la détermination du PH est bien connue.

2. LES ELECTRODES INDICATRICES.

On mesure toujours une différence de potentiel entre deux électrodes. On appelle électrodes indicatrices celles auxquelles les réactions électrochimiques sont utilisées pour suivre les phénomènes en solution. Ce sont des électrodes de petite surface et les quantités d'électricité mises en jeu sont très petites de telles sortes que la composition de la solution ne soit pas changée.

1. ELECTRODE A HYDROGENE.

C'est un platine platiné, saturé par l'hydrogène.



Le potentiel standart pour l'hydrogène $E_0 = 0$. A la température de $20^\circ C$, on a

$$E_{20^\circ C} = E_0 + 0,059 \lg [H^+] = E_0 - 0,059 \text{ PH} \quad \text{7. 3.}$$

PH = 0 aux concentrations telles que la pression partielle de l'hydrogène en phase gazeuse est égale à 1. et la concentration des ions d'hydrogène en solution est égale à 1. C'est pourquoi on peut écrire que :

$$E = - 0,059 \text{ PH}$$

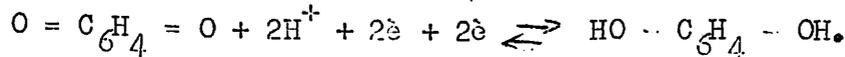
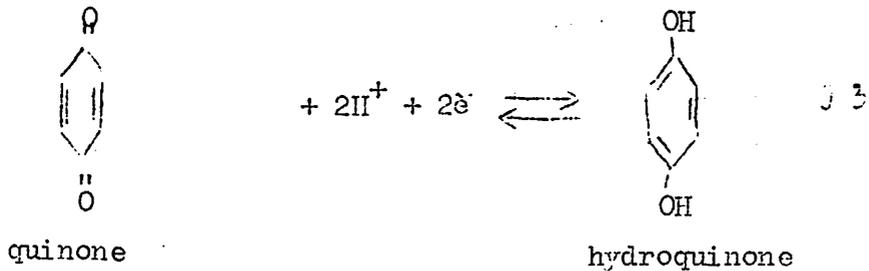
Il y a certains incovénients de l'utilisation de cette électrode : l'oxygène dissout gêne la mesure ; certains oxydants et réducteurs existants en solution peuvent réagir avec l'hydrogène de platine ; il faut toujours maintenir la préssion partielle de l'hydrogène égale à 1.

ELECTRODE A QUINHYDRONE.

La quinhydrone $C_6H_4(OH)_2, C_6H_4O_2$

La quinhydrone $C_6H_4(OH)_2, C_6H_4O_2$ se dédouble en présence d'eau en donnant une molécule d'hydroquinone $HO - C_6H_4 - OH$ et une molécule de quinone $O = C_6H_4 = O$.

Le mélange hydroquinone - quinone constitue un système oxyde - réducteur qui met en jeu aussi des protons :



Le système est suffisamment rapide pour qu'on puisse mesurer le potentiel d'équilibre :

$$E_{eq} = E_0 + \frac{0,058}{2} \lg \frac{[O=C_6H_4=O] / [H^+]}{[HO-C_6H_4-OH]}$$

Cette équation de NERNST décrit le potentiel d'une électrode en platine plongée dans la solution de quinhydrone. Mais, dans la solution le rapport $\frac{[O = C_6H_4 = O]}{[HO - C_6H_4 - OH]}$ est constamment égal à 1 puisque ces deux substances sont produites en quantité équimoléculaires par la décomposition de la quinhydrone. On a donc :

$$E_{eq} = E_0 + 0,058 \lg [H^+] \quad \text{on}$$

$$\boxed{E_{eq} = E_0 - 0,058 \text{ PH}}$$

E_0 pour 20°C est égal à 0,7 V.

La quinhydrone est un indicateur potentiométrique de PH.

Cette électrode est caractérisée par certains avantages et inconvénients. On peut facilement la préparer par la dissolution de 0,1 - 0,2 g de quinhydrone dans l'eau distillée et on y plonge une électrode de platine.

Il n'y a pas de travail avec les gaz, on effectue la mesure du potentiel en présence des métaux et de certaines substances organiques.

Parmi les inconvénients on peut mentionner que la quinhydrone n'est pas utilisée pour la mesure en milieu basique (pH 9), puisque la hydroquinone est oxydée sous l'action de l'oxygène de l'air.

Cette propriété mène à la violation d'équilibre : /hydroquinone/ ≠ /quinone/. C'est impossible d'utiliser cette électrode indicatrice en présence de certains oxydants ou réducteurs, parceque l'électrode de platine réagit avec ces oxydants et réducteurs.

23. ELECTRODE DE PLATINE.

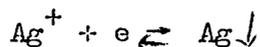
Parmi les nombreux types de microélectrodes de platine tournante ou vibrante, le plus importante est l'électrode tournante. Electrode de platine est une électrode inattaquable. Elle peut seulement capter ou céder les électrons des substances électroactives. Les inconvénients de l'électrode de platine sont les suivantes : les résultats sont souvent de beaucoup moins reproductibles d'une expérience à l'autre qu'avec l'électrode à gouttes de mercure, car la surface active du platine est très variable.

On peut souligner la faible surtension de réduction de l'hydrogène sur le platine. Par contre, l'électrode de platine présente des avantages : on s'en sert comme anode jusque vers les milieux très oxydants. La rapidité des opérations et la sensibilité sont meilleures.

Il n'y a pas, d'oscillations de l'intensité comme avec l'électrode à gouttes de mercure.

24. ELECTRODE D'ARGENT.

Un fil d'argent plongé dans une solution de nitrate d'argent est indicateur d'ions Ag^+ . On a la réaction :



$$E_{\text{éq}} = E_0^{Ag} + \frac{0,059}{1} \lg [Ag^+]. \quad 13.3$$

Un fil d'argent recouvert de chlorure d'argent peu soluble ($P_{sAgCl} = 10^{-10}$) est indicateur de Ag^+ et Cl^- (I_3^- , Br^-) :

$$E_{\text{éq}} = E_0^{Ag} + \frac{0,059}{1} \lg (Ag^+) = E_0^{Ag} + 0,059 \lg P_{sAgCl}$$

$$- 0,059 \lg [Cl^-]. \quad \text{où } E_0^{Ag} = 0,8 \text{ V.} \quad 14.3$$

5. ELECTRODE DE VERRE.

Elle est constituée comme suit (figure 41) Ag/AgCl, HCl à 0,1N // la solution mesurée avec PH = X.

// - indique la paroi fine de verre, perméable pour les ions H^+ .

L'électrode de verre répond aux changements du PH d'une solution l'électrode à hydrogène : ($P_{H_2}^0, 0,1N HCl / P_{H_2}^a$. La solution analysée.)

Le mécanisme du fonctionnement de l'électrode de verre.

Supposons que la concentration des ions H^+ en solution analysée est inférieure que dans l'électrode de verre. Les ions d'hydrogène commencent à passer en solution analysée à travers la paroi de verre perméable uniquement pour les ions d'hydrogène.

Soit à l'intérieur de l'électrode de verre on a l'excès d'ions d'hydrogène. Ou le PH de la solution analysée est supérieur que 1. ($PH > 1$).

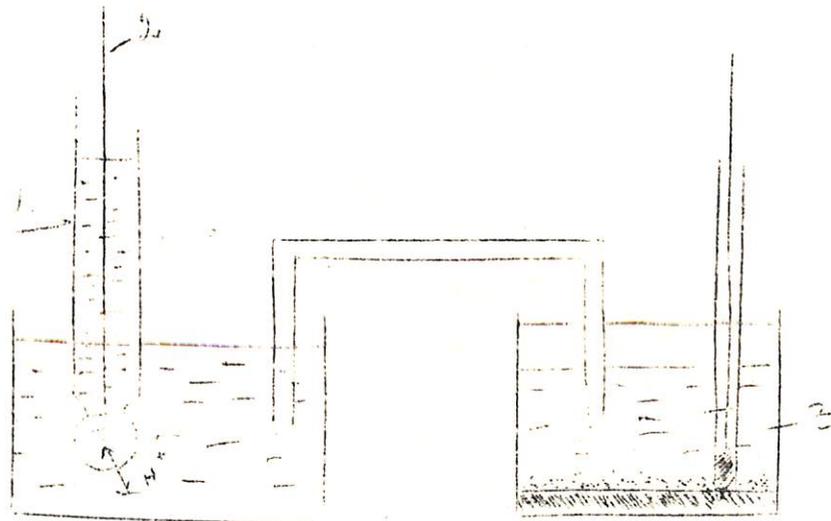


Figure 41. Schéma d'une cellule électrolytique avec une électrode de verre.

- où 1 - une électrode indicatrice de verre
- 2 - le fil d'argent recouvert par une couche très fine de chlorure d'argent peu soluble
- 3 - une électrode de référence.

Les ions d'hydrogène commencent à passer en solution jusqu'à l'établissement d'une équilibre à la frontière de l'électrode de verre. Dans ce cas à l'intérieur de verre apparent l'excès des ions de chlore, qui s'adsorbent sur l'électrode Ag/AgCl.

Le fil d'argent obtient une charge négative par rapport à la solution. Si le $\text{pH} \leq 1$, alors le processus inverse est commencé. Les ions d'hydrogène se dirigent vers l'intérieur de l'électrode de verre, ce qui provoque l'enlèvement des ions de chlore de la surface de l'électrode Ag/AgCl . Cette électrode obtiendra la charge positive, formant aussi une double couche électrique.

Mais il ne faut pas imaginer que les ions d'hydrogène seront diffuser jusqu'à l'établissement d'un équilibre des concentrations.

Le fil d'argent obtient la charge, formant la double couche électrique. La charge du fil d'argent a son tour freine le passage des ions d'hydrogène au de dans ou au dehors. Le passage des ions d'hydrogène cessé dès que le processus de diffusion existant grâce à la différence des concentrations des ions d'hydrogène se composera par la force dirigée, inversement par la charge du fil d'argent.

La surface de l'électrode d'argent est petite donc les quantités des ions d'hydrogène passants sont petites. Chaque fois il s'établit un équilibre :

LA CHARGE DU FIL D'ARGENT LA QUANTITE DES IONS D'HYDROGENE TRAVERSEES - PH DE LA SOLUTION ANALYSEE.

L'électrode indicatrice de verre est caractérisée par certains inconvénients et avantages. A la mesure de pH ne gênent pas les substances étrangères (les oxydants, les solutions colorées et troubles, les substances organiques). L'utilisation de l'électrode de verre est limitée dans l'intervalle de pH de 0 à 12 comme on voit sur la figure (2). On voit que l'électrode de verre donne les résultats inexacts, au dehors de cet intervalle,

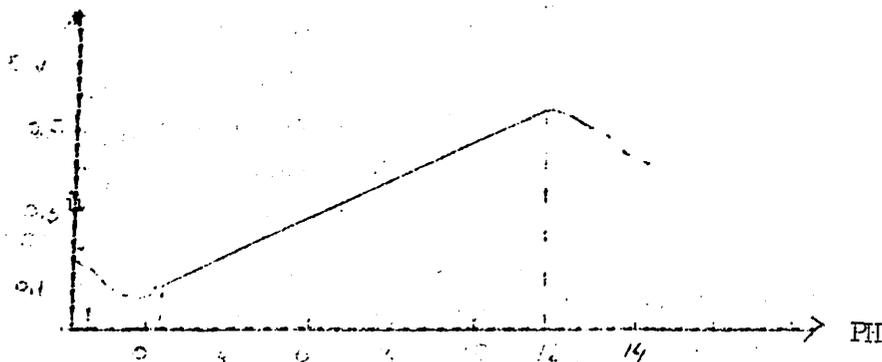


Figure 4. La dépendance du potentiel de l'électrode de verre en fonction du pH de la solution.

Parce que le verre commence à réagir avec la solution elle même. Cette électrode possède une grande résistance.

26 ELECTRODE DE GRAPHITE.

L'électrode de ~~graphite nitrifié~~ peut souvent remplacer l'électrode de platine.

27 ELECTRODES VARIEES.

L'électrode de mercure peut encore être utilisée sous diverses formes : goutte de mercure pendante, amalgames variés. Certaines électrodes solides sont souvent très utiles : platine platiné, métaux variés.

28. PRECAUTIONS GENERALES.

Si l'on veut que les indications de l'électrode soient reproductibles et suivent les ~~lors prévues~~ un certain nombre de précautions sont nécessaires : régime de diffusion stationnaire, température constante etc....

Lorsqu'il s'agit de titrage potentiométrique les précautions présentés ne sont plus nécessaires. De nombreuses électrodes solides peuvent alors convenir : métaux variés, amalgames. L'agitation peut souvent être réalisée au moyen d'un agitateur magnétique.

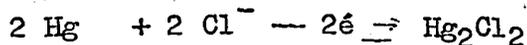
ELECTRODES DE REFERENCES.

On appelle électrode de référence on de comparaison celles qui ont un potentiel constant indépendant de la composition de la solution étudiée. La mesure de la différence de potentiel entre une électrode indicatrice et une électrode de référence permet de suivre les variations de potentiel de l'électrode indicatrice.

Le potentiel des électrodes de référence est connu par rapport à celles de l'électrode normale à hydrogène. Tous les potentiels sont donnés par rapport à cette dernière électrode.

3.1. ELECTRODE AU CALOMEL.

Elle est constituée par du mercure au contact de chlorure mercurique et d'une solution de chlorure de potassium de concentration fixée (voir les figures 3 et 4). Les réactions qui ont lieu à l'électrode sont :



Le potentiel d'équilibre est :

$$E_{\text{éq}} = E_0 + \frac{0.059}{2} \lg (\text{Hg}_2^{2+}) \quad 15.3$$

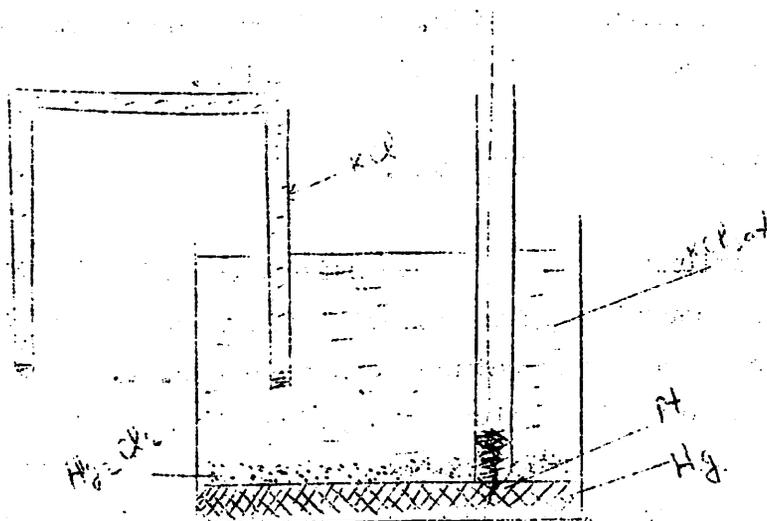


Figure.43. Electrode au calomel à chlorure de potassium saturée.

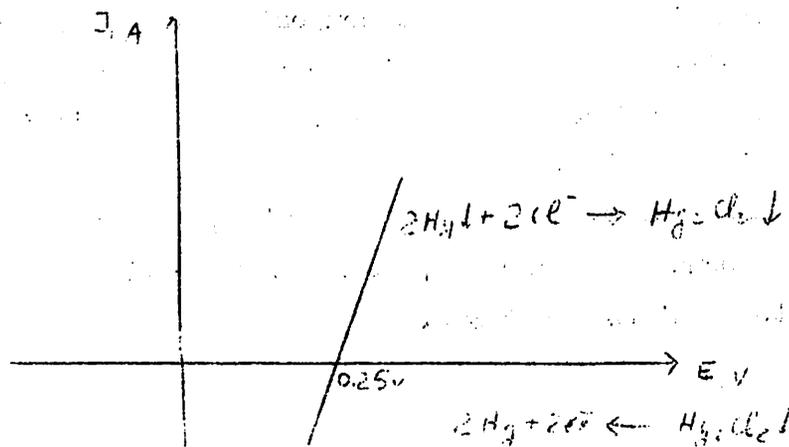


Figure.44. Electrode au calomel.

Mais, la concentration des ions Hg_2^{+2} peut être trouvée partant du produit de solubilité :

$$\frac{P_{\text{sHg}_2\text{Cl}_2} = (\text{Hg}_2^{+2}) \cdot (\text{Cl}^-)^2}{P_{\text{sHg}_2\text{Cl}_2} = 1,3 \cdot 10^{-18}} \quad 16.3 \text{ d'où}$$

$$(\text{Hg}_2^{+2}) = \frac{P_{\text{sHg}_2\text{Cl}_2}}{(\text{Cl}^-)^2} \quad , \text{ alors } E_{\text{éq}} = E_0 + \frac{0,059}{2} \frac{P_{\text{sHg}_2\text{Cl}_2}}{(\text{Cl}^-)^2}$$

$$E_{\text{éq}} = E_0 + \frac{0,059}{2} \lg P_{\text{sHg}_2\text{Cl}_2} - \frac{0,059}{2} \lg (\text{Cl}^-)^2$$

$$E_0 + \frac{0,059}{2} \lg 1,310^{-18} - 0,059 \lg (\text{Cl}^-)$$

E_0'

$$E_{\text{éq}} = E_0' - 0,059 \lg (\text{Cl}^-)$$

17.3.

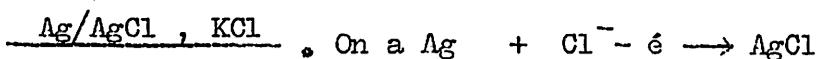
Or, le potentiel de cette électrode ne dépend que de l'activité du chlorure dans la solution. Mais il reste constant, puisque la concentration du chlorure ne varie pratiquement pas donc l'électrode ne se polarise pratiquement pas et à la température de 20°C elle possède un potentiel de +0,25 v par rapport à celle de hydrogène. On distingue :

- 1) l'électrode au calomel saturée, ayant le potentiel + 0,25 V.
- 2) l'électrode normal au calomel, ayant le potentiel + 0,28 V.
- 3) l'électrode decinormale au calomel, ayant le potentiel + 0,34 V.

Les potentiels des électrodes (2,3) ne dépendent pas considérablement de la température, comme celui du premier. Mais, c'est impossible en pratique de préparer les solutions des chlorures de potassium à 0,1 et 1 N, puisque les ponts de jonctions sont remplis par le chlorure de potassium d'autres concentrations et l'échange ou bien le passage des ions du chlore varie la concentration totale.

3. ELECTRODE ARGENT-CHLORURE D'ARGENT.

Elle est constituée par un fil d'argent plongeant dans une solution de chlorure. La solution se sature automatiquement de chlorure d'argent au voisinage de l'électrode (on peut recouvrir l'électrode de chlorure d'argent par électrolyse si on fait des mesures précises.



$$\text{avec } \underline{E = E_0^1 - 0,059 \lg (\text{Cl}^-)} \quad \text{ou} \quad E_0^1 = E_0 - 0,059 \lg P_s \text{ AgCl. 18.3.}$$

Alors, le potentiel est constant, si l'activité du chlore est constante. Pour la concentration de chlorure de potassium égale à 1 N l'électrode argent-chlorure d'argent est caractérisée par le potentiel + 0,201 V par rapport à celle à hydrogène.

3.3. ELECTRODE AU SULFATE MERCUREUX.

Elle est constituée : $\text{Hg/Hg}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ à 2 N. avec $E_{\text{éq}} = + 0,68 \text{ V}$ par rapport à l'électrode à hydrogène.

3.4. ELECTRODE IODURE MERCUREUX.

Elle est constituée : $\text{Hg/Hg}_2\text{I}_2/\text{KI}$ à 0,1 N. avec $E_{\text{éq}} = + 0,01 \text{ V}$ par rapport à l'électrode de hydrogène ainsi, une électrode de référence est une électrode dont le potentiel est rigoureusement constant et connu à 1 mV ou 0,1 mV près. Le courant qui les traverse doit rester extrêmement petit.

Pour la pratique des réactions électrochimiques une telle rigueur n'est pas nécessaire et il suffit d'obtenir des électrodes dont les potentiels ne varient pas de plus de 5 à 10 mV. environ pendant toute la durée des mesures, mais qui puissent être traversées par un courant non négligeable.

Ces sont des électrodes à la surface desquelles a lieu une réaction électrochimique rapide, non-limitée par les phénomènes de diffusion (solution concentrée ou composés peu soluble).

Il y'a intérêt à ce que leur surface soit grande vis-à-vis de celle de l'électrode indicateur. En principe toute électrode à la surface de laquelle se produit une réaction électro-chimique suffisamment rapide peut être utilisée. Par exemple, une électrode de platine plongeant dans une solution iode-iodure assez concentrée et reliée à la cellule par une fonction constitue une électrode de potentiel invariable.

4. LE TITRAGE POTENTIOMETRIQUE.

S'il est impossible de faire les mesures quantitatives et les calculs selon l'équation de NERNST on peut utiliser la mesure de potentiel d'une électrode (électrode indicatrice) réagissant sur les variations de concentrations de telss ou tels ions pour l'établissement du point équivalent au cours de titrage, c'est-à-dire utiliser la mesure de potentiel d'une électrode comme un indicateur. C'est le titrage potentiométrique.

On distingue plusieurs types de titrages potentiométriques :

1. Potentiométrie à intensité nulle
 - a) une électrode indicatrice, une électrode de référence ;
 - b) deux électrodes indicatrices de natures différentes ;
2. Potentiométrie à intensité constante, non nulle
 - a) une électrode indicatrice, une électrode de référence ;
 - b) deux électrodes indicatrices, engénérale de même nature ;

4.1 LA POTENTIOMETRIE A INTENSITE NULLE.

La potentiométrie peut être utilisée pour suivre et en particulier déterminer la fin d'une réaction de titrage (point équivalent). Le potentiel est relié par une relation logarithmique aux concentrations :

$$E = E_0 + 0,059 \lg \frac{Ox}{Red}^{+n}$$

19.3.

Le potentiel varie peu au cours du titrage, puis très brusquement au voisinage du point équivalent où les logarithmes des concentrations varient rapidement.

Alors, on trace la courbe de la dépendance du potentiel du système mesuré en fonction de la quantité du réactif ajouté :

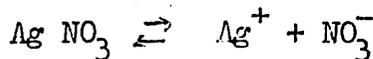
$$E = f(C, \text{ml}) \quad 20.3.$$

Une réaction de dosage. On la réalise par addition de quantité connue d'un réactif, soit l'introduire en solution titrée, soit qu'on le prépare par électrolyse. Dans les deux cas il se produit une réaction chimique entre le corps à doser et le réactif.

On peut encore réduire ou oxyder directement le corps à doser par électrolyse. Voici un exemple : soit un fil d'argent plongé en solution de nitrate d'argent de 50 ml à 0,1 N. $E_0 \text{ Ag}^+/\text{Ag} = + 0,8 \text{ V}$.

Le potentiel de l'électrode d'argent est :

$$E_{\text{éq}} = E_0 + 0,059 \lg [\text{Ag}^+], \text{ puisque } [\text{Ag}^+] = 0,1 \text{ N.}$$



la dissociation complète $E_{\text{éq}} = 0,8 + 0,059 \lg 10^{-1} = 0,74$. Soit on a ajouté 40 ml de NaCl à 0,1 N. Le potentiel de l'électrode d'argent est :

$$E_1 = E_0 + 0,059 \lg [\text{Ag}^+] = 0,8 + 0,059 \lg 10^{-2} = + 0,68 \text{ V puisque}$$

$$[\text{Ag}^+] = \frac{10 \cdot 0,1}{90} = 10^{-2} \quad 21.3.$$

On a ajouté 49,0 ml de NaCl à 0,1 N et la concentration des ions d'argent égale à l'expression :

$$[\text{Ag}^+] = \frac{10 \cdot 0,1}{99} = 10^{-3},$$

donc $E_2 = E_0 + 0,059 \lg [\text{Ag}^+] = 0,8 + 0,059 \lg 10^{-3} = + 0,62 \text{ V } 22.3.$

On a ajouté 49,9 ml de NaCl à 0,1 N et la concentration des ions d'argent est :

$$[\text{Ag}^+] = \frac{10 \cdot 0,1}{99} = 10^{-4} \text{ et le potentiel de l'électrode indicatrice est :}$$

$$E_3 = E_0 + 0,059 \lg [\text{Ag}^+] = 0,8 + 0,059 \lg 10^{-4} = 0,56 \text{ V } 23.3.$$

On a ajouté 50 ml de NaCl à 0,1 N. Il n'y a pas d'argent libre en solution. Toute la quantité d'ions d'argent est liée avec le chlore en précipité peu soluble AgCl, et la concentration des ions d'argent au point équivalent est déterminée par la solubilité ou bien par la valeur du produit de solubilité de chlorure d'argent. On sait que $P_s \text{ AgCl} = 10^{-10} = (\text{Ag}^+) (\text{Cl}^-)$ d'où $(\text{Ag}^+) = (\text{Cl}^-) = 10^{-5}$ et le potentiel de l'électrode indicatrice sera égal à :

$$E_4 = E_0 + 0,059 \lg (\text{Ag}^+) = 0,8 + 0,059 \lg 10^{-5} = + 0,50 \text{ V} \quad 24.3.$$

On a ajouté 50,1 ml de NaCl à 0,1N, c'est-à-dire on l'a ajouté en excès. On sait que l'addition des ions parents du précipité provoquent le décroissement de la solubilité du précipité. On trouve la concentration des ions d'argent tenant compte de la quantité de NaCl ajoutée et utilisant le produit de solubilité de AgCl :

$$P_s \text{ AgCl} = 10^{-10} = (\text{Ag}^+) \cdot (\text{Cl}^-) \quad 25.3.$$

Dépendent, la concentration de chlore est plus élevée que 10^{-5} , alors $(\text{Cl}^-) = \frac{0,1 \cdot 0,1}{100,1} = 10^{-4}$; tandis que $(\text{Ag}^+) = \frac{P_s \text{ AgCl}}{(\text{Cl}^-)} = \frac{10^{-10}}{10^{-4}} = 10^{-6}$

et le potentiel de l'électrode indicatrice :

$$E_5 = 0,8 + 0,059 \lg 10^{-6} = + 0,394 \quad 26.3.$$

On a ajouté 60 ml de NaCl à 0,1N et faisant le même calcul nous allons trouver :

$$(\text{Cl}^-) = \frac{10 \cdot 0,1}{110} = 10^{-2} ; (\text{Ag}^+) = \frac{P_s \text{ AgCl}}{10^{-2}} = \frac{10^{-10}}{10^{-2}} = 10^{-8}$$

$$\text{et } E_6 = 0,8 + 0,059 \cdot \lg 10^{-8} = 0,32. \quad 27.3.$$

Après le point équivalent le potentiel varie aussi peu comme au commencement du titrage. On peut tracer la courbe de titrage portant sur l'ordonnée la valeur du potentiel en volts et sur l'abscisse les valeurs du volume du titrage ajouté :

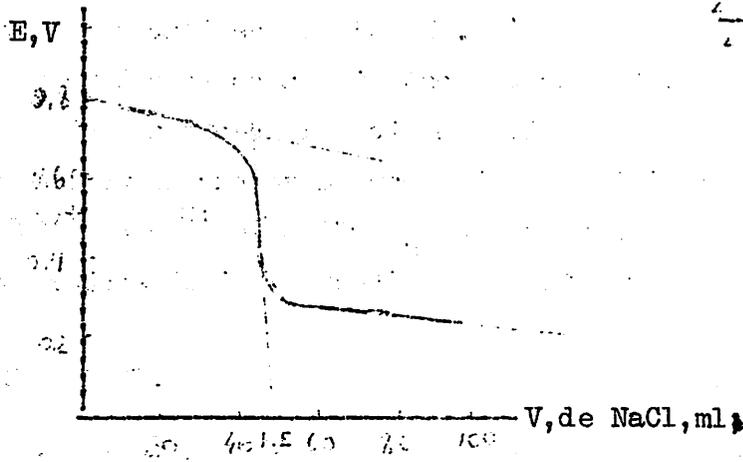


Figure.45. La courbe classique du titrage potentiométrique.

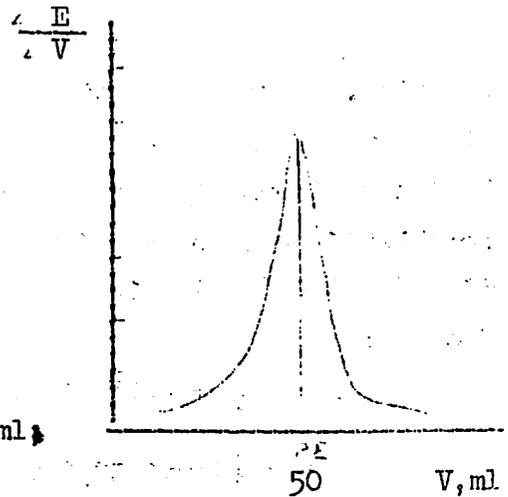


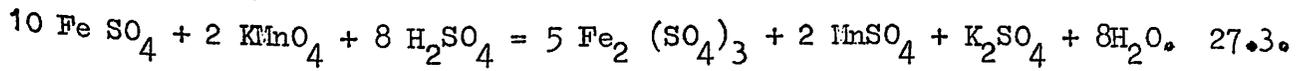
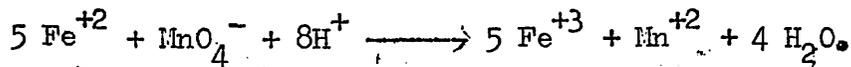
Figure.46. La courbe différentielle du titrage potentiométrique.

Portant de cette courbe (figures 5, 6) on trouve la position du point équivalent de ce titrage. On peut le préciser, si on trace la courbe différentielle en coordonnée $\frac{dE}{dV}$ en fonction du volume du titrant (voir figure 6). On obtient le maximum au point équivalent.

Pour le titrage potentiométrique on peut utiliser aussi les réactions : oxydo-réduction, formation de complexe, neutralisation.

4.2 DOSAGE DE Fe^{+2} PAR LE $KMnO_4$.

On réalise la réaction chimique rapide :



On plonge deux électrodes une électrode indicatrice en platine et une de référence au calomel. Le potentiel de l'électrode indicatrice est écrit par l'équation de NERNST avant le point équivalent :

$$E_{\text{éq}} = E_o \frac{Fe^{+3}}{Fe^{+2}} + \frac{0,059}{1} \lg \frac{(Fe^{+3})}{(Fe^{+2})} \quad 28.3.$$

Avant le point équivalent on mesure le potentiel d'équilibre du système $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$. Au point équivalent on est en présence des systèmes $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{+2}$ et $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$ le potentiel d'équilibre est déterminé par l'expression ci-dessous.

$$E_{\text{éq}} = \frac{5 E_o \text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2} + 1 \cdot E_o \text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{+2}}{6} \quad 29.3.$$

C'est un potentiel mixte.

Après le point équivalent c'est les ions de permanganate ajouté en excès qui excès qui prédominent et déterminent le potentiel mesuré :

$$E_{\text{éq}} = E_o \text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{+2} + \frac{0,059}{5} \lg \frac{(\text{MnO}_4^-)(\text{H}^+)^8}{(\text{Mn}^{+2})} \quad 30.3.$$

$$E_o \text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{+2} = + 1,52 \text{ V}$$

La courbe du titrage est représentée la figure 7. On trouve la position du point équivalent et la quantité de substance à analyser.

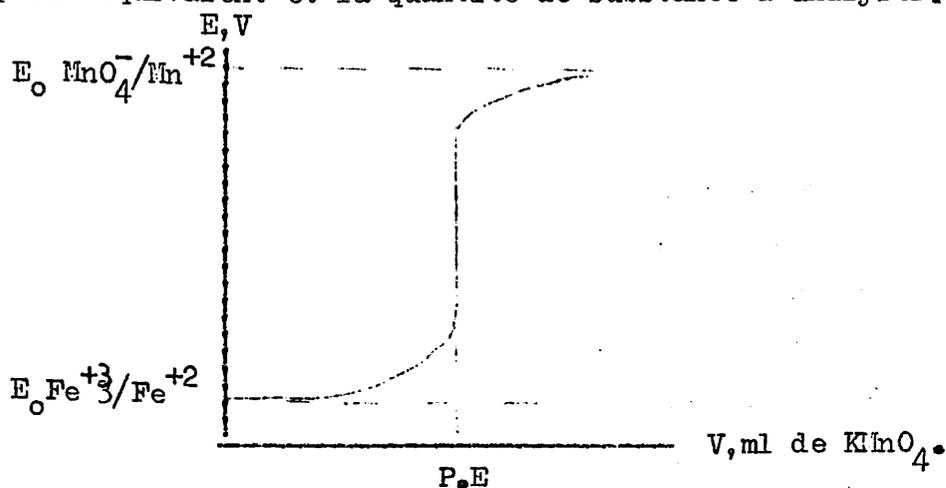


Figure 47. La courbe de titrage potentiométrique de Fe^{+2} par KMnO_4 .

43. LE SCHEMA ELECTRIQUE.

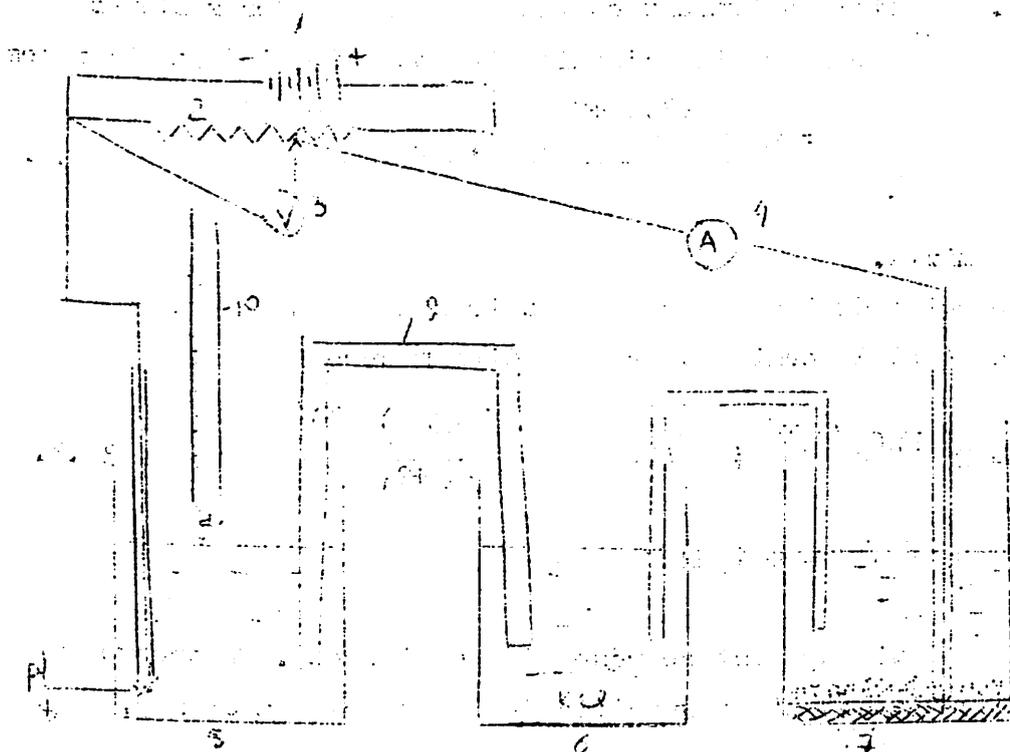


Figure. 48.

1. Source électrique en 3 - 4 volts
2. Rhéostat alternatif
3. Voltmètre
4. Ampermètre très sensible
5. Cellule principale
6. Becher rempli par KCl
7. Electrode de référence au calomel
8. Electrode indicatrice (Pt, Ag, etc....)
9. Point de fonction, rempli par KCl
10. Burette.

44. TECHNIQUE DU DOSAGE.

1. Préparer l'appareillage pour le travail.
2. La solution à analyser doit être préparée pour le titrage on introduit dans l'eau distillée jusqu'au trait de jangé du ballon et mélanger soigneusement la solution obtenus.

3. On verse dans la burette le titrant.
4. On mesure la force électromotrice de la chaîne qui est composée de l'électrode indicatrice (Pt, Ag etc...) (pôle positive) et de l'électrode de W (pôle négative).
5. On réalise deux titrages : approximatif (on ajoutant chaque fois par 1 ml de titrant) et exact on ajoute à la fois le volume du titrant correspondant au moment d'avant le saut du potentiel et ensuite on continue le titrage en ajoutant chaque fois deux gouttes du titrant.
6. On mesure la valeur de la f.e.m. Après avoir ajouté chaque nouvelle portion de titrant.
7. On inscrit les résultats du titrage sous forme de tableau et on trouve le volume du titrant qui correspond au point équivalent.
8. On calcule la quantité de la substance analysée en grammes d'après la formule :

$$P_x = \frac{N_t V_t \cdot A_x V_b}{1000 V_p} \quad 31.3.$$

N_t - normalité du titrant ;

V_t - volume du titrant dépense pendant le titrage (volume correspondant au point équivalent) ;

A_x - équivalent gramme de substance analysée ;

V_b - volume de ballon jangé ;

V_p - volume de la pipette jangé.

LES AVANTAGES ET LES INCOVENIENTS.

1. Les avantages de la potentiométrie sont les suivants :
 - haute sensibilité ;
 - possibilité de titrer des solutions. Colorées et tronbles ;
 - automatisation de la mesure du potentiel ;
 - ayant une solution on peut analyser successivement quelques substances (par exemple dosage des mélanges des ions Cl^- et J^-) ;
 - objectivité de la mesure du potentiel.

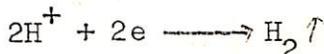
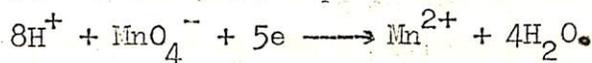
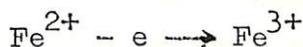
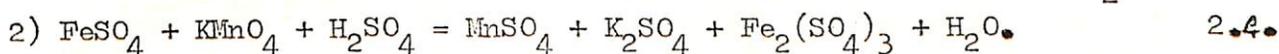
2. Les inconvénients de la potentiométrie sont expliqués par l'intervention du courant résiduel lorsqu'on détermine des potentiels aux faibles concentrations. A partir de $10^{-5}M$ le courant résiduel intervient.

On peut doser les solutions des concentrations de $10^{-2}M$ avec la précision de 0,1 %.

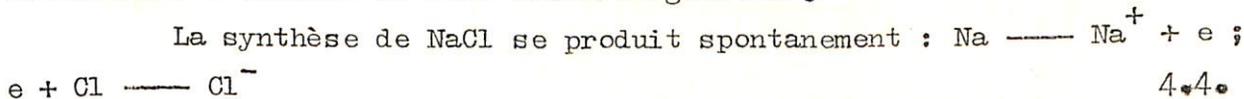
La volumétrie ou la coulométrie utilisées selon les cas peuvent limiter la précision du dosage.

IV ELECTROLYSE.

On sait bien que dans le cas des réactions ioniques, l'oxydo-réduction est un transfert d'électrons : par exemple : 1) $\text{Na} + 1/2 \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{Na}^+ \text{Cl}^-$ 1.4.



On sait que les éléments liés ont des électronégativités différentes. L'élément de faible électronégativité (Na), (Fe^{2+}) cède un ou plusieurs électrons à l'élément de forte électronégativité.

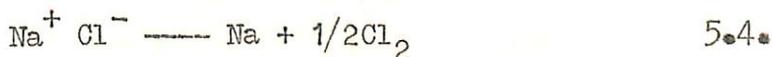


Inversement, en présence d'un champ électrique suffisant, il est possible de transformer les ions en atomes par les réactions inverses. C'est l'électrolyse.

1. ELECTROLYSE DE NaCl FONDU.

Si on effectue l'électrolyse de NaCl fondu à la cathode nous avons les ions Na^+ qui sont réduits à l'état de sodium : $\text{Na}^+ + e \longrightarrow \text{Na}$. Et à l'anode les ions Cl^- sont oxydés à l'état de chlore atomique, qui se transforme en chlore moléculaire : $\text{Cl}^- - e \longrightarrow 1/2 \text{Cl}_2$.

Alors à chaque électrode a lieu une demi-réaction. Globalement on réalise la réaction de la synthèse de NaCl.

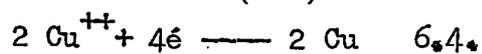


2. ELECTROLYSE D'UNE SOLUTION AQUEUSE

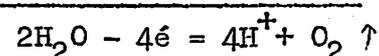
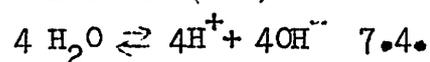
Lors de l'électrolyse d'une solution de sulfate de cuivre on observe une déposition de cuivre métallique sur la cathode et un dégagement d'oxygène sur l'anode.

L'oxygène est dégagé à partir des ions OH^- de l'eau, qui cèdent plus facilement leurs électrons que SO_4^{--} . Voilà le schéma de l'électrolyse :

A la cathode (-)



A l'anode (+)

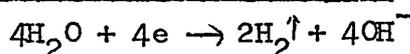
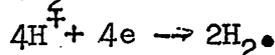
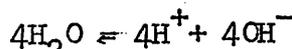


A l'anode s'accumulent les ions H^+ , qui ne peuvent être présents que simultanément avec une quantité équivalente d'anions quelconques.

Dans le cas considéré ce sont les anions SO_4^{--} ; ils se dirigent au cours de l'électrolyse vers l'anode, forment avec les ions H^+ de l'acide sulfurique H_2SO_4 .

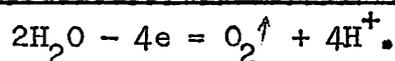
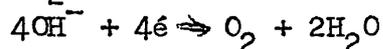
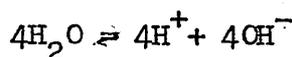
Lors de l'électrolyse de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ est formé l'acide nitrique, puisque l'oxydation de OH^- s'opère plus facilement que pour les ions NO_3^- .

Mais, si l'on soumet à l'électrolyse des solutions de NO_2SO_4 , KNO_3 à la cathode. Nous avons :



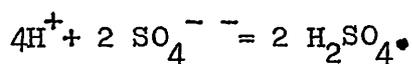
8.4.

et à l'anode (+) nous avons :



9.4.

Alors, dans le compartiment cathodique nous avons l'accumulation des ions de Na^+ et OH^- , qui forment $\text{Na}^+ + \text{OH}^- \longrightarrow \text{NaOH}$ une base forte. Et dans le compartiment anodique les ions de H^+ et SO_4^{--} qui s'accumulent, donnant l'acide sulfurique.



10.4.

Donc l'électrolyse est le processus au cours duquel des réactions chimiques se produisent sous l'effet du courant électrique. Les transformations chimiques qui peuvent avoir lieu pendant l'électrolyse sont très diverses suivant la nature de l'électrolyte, du matériau des électrodes et de la présence d'autres substances en solution.

Pour effectuer l'électrolyse il faut avoir deux électrodes. L'anode (électrode positive) sur laquelle peuvent s'oxyder des anions et la cathode (électrode négative), où peuvent se réduire des cations.

L'anode est toujours un oxydant, puisqu'elle capte intensément les électrons des anions.

Sur la cathode il y a un excès d'électrons par rapport à son matériau à l'état neutre, c'est pourquoi elle perd facilement des électrons. Alors, elle est toujours un réducteur.

Les deux processus : l'oxydation anodique et la réduction cathodique ne peuvent pas s'effectuer l'un sans l'autre.

3. LOIS DE FARADAY.

La loi de FARADAY exprime la proportionnalité entre la quantité d'électricité fournie par le générateur, et la quantité de substance oxydée ou réduite. En 1830 FARADAY a établi.

" LES QUANTITES DES CORPS APPARAISSANT AUX ELECTRODES
SONT DIRECTEMENT PROPORTIONNELLE A LA QUANTITE D'ELEC-
TRICITE QUI TRAVERSE LA SOLUTION. "

Lorsqu'à travers une solution de CuSO_4 passent 10,100 coulombs d'électricité il se dégagera (se précipitera) respectivement 10,100 fois plus de cuivre à la cathode que s'il passe que coulombs.

" LA MEME QUANTITE D'ELECTRICITE FAIT APPARAITRE AUX
ELECTRODES DIVERS CORPS EN QUANTITE PROPORTIONNELLES
A LEURS EQUIVALENTS CHIMIQUES. "

Cela veut dire que la quantité d'électricité nécessaire pour faire apparaître l'équivalent gramme de n'importe quelle substance est égale à 96500 C. On FARADAY, on nombre de FARADAY.

$$1 \text{ F} = 96500 \text{ C.} = 26,8 \text{ A.H.}$$

On peut représenter les deux lois de FARADAY par la formule :

$$g = \frac{A}{NF} J t = \frac{E}{F} J t = \frac{E}{F} Q \quad 11.4.$$

où g - la masse de substance dégagée s'exprime en grammes.

A - la masse atomique, en grammes.

N - nombre d'électrons mis en jeu.

F - le nombre de FARADAY, égal a 96500 C ; on 26,8 A.H.

J - l'intensité du courant, exprimée en ampères.

T - la durée de l'électrolyse, exprimé en secondes.

$\frac{E}{F}$ - équivalent gramme électrochimique.

Par conséquent pour dégager un équivalent gramme d'une substance il faut faire passer un courant de 1 A. Pendant 26,8 heures ; un courant de 2 A pendant 13,4 Heures.

Alors au cours du passage du courant de pendant 26,8 Heures on peut dépasser l'équivalent gramme ($\frac{63,52}{2}$) de cuivre, ($\frac{65,37}{2}$) de zinc, (35,45 g) de chlore ; (107,87 g) d'argent etc...

Mais, la valeur : de la tension est différente pour le dégagement de chaque cation :

Ag^+ = + 0,8 V	Ni = - 0,22 V
Cu = + 0,34V	Cd = - 0,4 V
H = ± 0,0 V	Zn = - 0,76 V.

Les lois de FARADAY permettent de calculer par exemple la quantité d'électricité nécessaire pour faire apparaître une quantité donnée de la substance, on d'établir la durée de l'électrolyse, sachant la valeur de l'intensité du courant électrique.

4 LES PARTICULARITES DE L'ELECTROLYSE.

Dans la pratique une électrolyse exige une dépense de courant électrique supérieure a la valeur prévue par la loi de FARADAY par suite de l'apparition d'effets secondaires.

Cela veut dire, que parallèlement à la réaction principale (par exemple au cours de la déposition du cuivre) se déroulent divers phénomènes (réactions) secondaires. Une partie du cuivre dégagée à la cathode peut s'oxyder sous l'action de l'oxygène dissout dans la solution ($\text{Cu} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{Cu}^+$) et pour le réduire, il faut dépenser une certaine quantité d'électricité supplémentaire.

Parfois, c'est l'hydrogène qui se dégage partiellement et qui exige aussi une certaine quantité d'électricité. Et pour chauffer la solution est exigée aussi une énergie supplémentaire.

Voilà pourquoi le rendement en courant est toujours inférieur à 100%. C'est pourquoi il existe une divergence entre les données fournies par l'expérience et les calculs effectués suivant l'équation de FARADAY.

Il faut remarquer que la dépense du courant électrique ne détermine pas la dépense d'énergie, puisque cette dernière dépend non seulement de la quantité d'électricité, mais encore de la tension appliquée (l'énergie électrique est mesurée généralement en kilowattheures, le courant électrique, en ampères heures).

La tension nécessaire pour obtenir un courant d'une certaine intensité est fonction de la résistance, c'est-à-dire de la distance entre les électrodes, de la concentration et température de la solution et des autres facteurs déterminés par la construction du dispositif et les conditions du processus.

5. LA TENSION DE DECOMPOSITION D'UNE SOLUTION.

D'après la loi d'Ohm, on sait que l'énergie ou bien la tension imposée est exprimée par l'équation :

$$E = JR. \quad 12.4.$$

La tension appliquée est distribuée sur trois parties selon l'équation suivante :

$$E = \underbrace{E}_I a - \underbrace{E}_II c + JR \quad 13.4.$$

Lors de l'électrolyse une partie de l'énergie est dépensée pour différents processus secondaires notamment pour chauffer la solution. La valeur JR est appelée la chute ohmique.

SOIT L'ELECTROLYSE DE CdSO₄.

Deux électrodes en platine sont plongés dans la solution de CdSO₄. L'intensité de courant ou la quantité de Cd dégagée par unité de temps dépend de la différence de potentiel appliquée aux électrodes.

En augmentant cette différence nous augmentons l'intensité (voir l'équation (2)). Cependant, pour qu'un processus d'électrolyse ait lieu en pratique il est nécessaire que la différence du potentiel appliquée ne soit pas inférieure à une certaine valeur caractéristique du processus considéré.

Cette différence de potentiel minimale nécessaire pour qu'un processus d'électrolyse se déroule s'appelle potentiel de décomposition (Ed) ou tension de décomposition d'une solution (voir fig.41.).

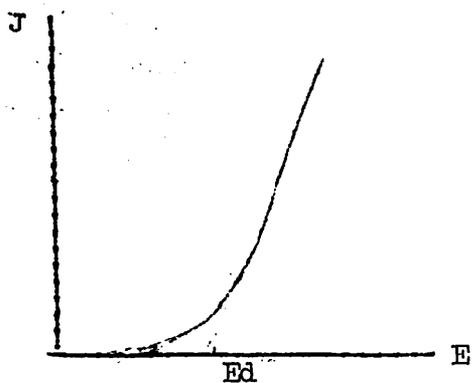


figure.41.

Il est clair que le potentiel de décomposition ne peut pas être inférieur à la force électromotrice de l'élément galvanique correspondant à la réaction inversée. En l'absence de toute réaction secondaire il est effectivement égale à la force électromotrice de cet élément et le processus réversible. Dans la majorité des cas il lui est supérieure.

Ainsi, lors de l'électrolyse de la solution de CdSO₄, il s'établit à la cathode un couple Cd⁺⁺/Cd et à l'anode O₂ + 4H⁺/H₂O. Chaque couple possède un potentiel d'oxydation bien défini et constitue une demi-pile. Ces deux couples étant reliés par un conducteur, ils forment un élément galvanique doué de sa propre force électromotrice (f.e.m.) le sens de cette force est opposé à celle d'origine extérieure que l'on utilise pour l'électrolyse. Ainsi, le potentiel du couple Cd⁺⁺/Cd, établi à la cathode est égal à sa valeur normale, c'est-à-dire à 0,40V. (pour autant que la concentration en ions Cd⁺⁺ est égale à 1 ion-g/l), tandis que le potentiel du couple O₂ + 4H⁺/2H₂O est égal à + 1,23V.

Or, l'électrolyse de la solution de CdSO₄ à 1N ne commence pas lorsqu'ils s'établit une valeur de la tension d'extérieure minimale nécessaire, selon l'équation :

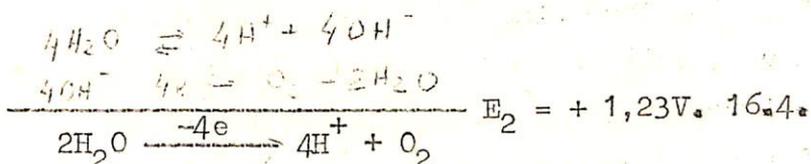
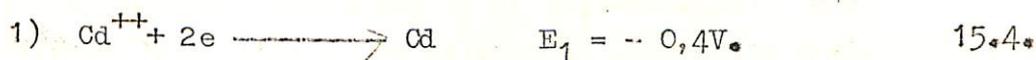
$$E_d = E_a - E_c = 1,23 - (-0,4) = 1,63V. \quad 14.4.$$

Des que la différence de potentiel est égale à 1,63V, il est possible que l'électrolyse ait lieu. Mais dans la pratique, comme nous avons mentionné la valeur du potentiel nécessaire est supérieure à celle calculée théoriquement. Ce phénomène est expliqué par l'apparition de certaines réactions secondaires et d'autres causes, parmi lesquels on peut mentionner la surtension.

6. LA SURTENSION.

Soit une solution de CdSO_4 , dans laquelle sont plongées deux électrodes de platine lors de l'électrolyse à la cathode nous obtenons un dépôt de Cd métallique et le dégagement de l'oxygène, à l'anode.

Donc deux demi-réactions ont lieu :



Mais l'électrolyse ne commence qu'à une tension appliquée déterminée égale à 2,03V. On voit qu'elle est supérieure à la valeur obtenue théoriquement (2,03V contre 1,63V). La divergence est expliquée par la surtension pour chaque processus partiellement : par la surtension cathodique et par la surtension anodique, si on considère l'électrolyse globalement.

$$E_d = (E_a + \eta_a) - (E_c + \eta_c) \quad 17.4.$$

On sait que l'oxygène se dégage sur l'anode en platine avec une surtension de 0,40V, tandis que le cadmium est réduit sur la cathode en platine sans surtension. Alors,

$$E_d = (1,23 + 0,40) - (-0,40 + 0) = 2,03. \quad 18.4.$$

Pour H_2SO_4 à 1M nous avons à la cathode : $2\text{H}^+ + 2e \longrightarrow \text{H}_2$. Et à l'anode $2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+$, puisque $\eta_a = 0,40\text{V}$, $\eta_c = -0,07\text{V}$ sur le platine comme électrode et finalement nous avons :

$$E_d = (1,23 + 0,40) - (0 - 0,07) = 1,70 \text{ V} \quad 19.4.$$

Ces données nous montrent que nous devons appliquer un potentiel cathodique plus négatif que nécessaire et un potentiel anodique plus négatif que nécessaire. On appelle ce phénomène - la surtension.

D'après la loi d'Ohm : $E = E_a - E_c + JR$ 20.4.

Le produit JR comprend la surtension. Il existe une équation, expliquant mathématiquement le sens de la surtension c'est l'équation de Tafel :

$$\eta = a + b \log i$$
 21.4.

- où i - c'est la densité du courant exprimée en A/cm^2
 a - un coefficient dépendant seulement de la nature des métaux.
 b - une constants, pour la majorité des métaux elle est égale à 0,116 - 0,125.

Avec l'augmentation de la température la surtension -- décroît. Lors de l'accroissement de la densité du courant la surtension (η) décroît aussi. Voilà un exemple : la surtension du dégagement de l'hydrogène sur le cuivre à une densité du courant de $0,01 A/cm^2$ est égale à - 0,58V, mais si $i = 0,1 A/cm^2$ la surtension est devenue égale à - 0,85V.

Voilà un tableau représentant la dépendance de la surtension en fonction de la nature de l'électrode, soit le dégagement de l'hydrogène :

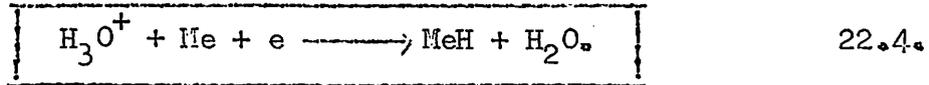
Tableau 4.

electrode	surtension
Pt	- 0,07
Au	- 0,39
Fe	- 0,56
Cu	- 0,58
Hg	- 1,04
Su	- 1,08
Pb	- 1,09

On peut expliquer l'apparition de la surtension en considérant le comportement de l'hydrogène dégagé.

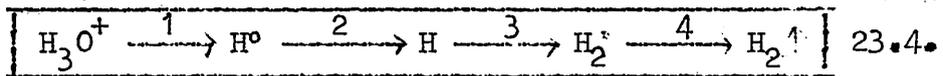
On sait que l'ion d'hydrogène existe en solution aqueuse sous forme de H_3O^+ . Premièrement H_3O^+ est absorbé par le métal de la cathode.

La réaction peut être exprimée par l'équation :



La tension (v_c) est déterminée par la nature de l'électrode (voir le tableau) et par la qualité de la surface de l'électrode par les propriétés physiques de l'élément dégagé, de l'intensité du courant et de la température.

Voilà le mécanisme de la réaction de l'hydrogène d'après l'académicien soviétique FROUMKINE A :



D'après FROUMKINE la réduction de l'hydrogène sur les électrodes s'effectue progressivement, c'est-à-dire par et apes. Deshydratation (1), décharge (2), atomisation (3), mollisation (4) et formation des bulles d'hydrogène.

2. LA POLARISATION ELECTROCHIMIQUE.

L'apparition de la surtension s'explique par les phénomènes d'ordre électrochimique et de concentration. On distingue deux types de polarisation.

La polarisation électrochimique liée avec les vitesses des processus électrochimiques, comme la décharge des ions sur les électrodes jusqu'à l'état atomique.

Le dégagement simultané de l'hydrogène mène à la détérioration du dépôt sur l'électrode, à la formation des dépôts amorphés, qui peuvent s'oxyder par l'oxygène de l'air. En pratique on peut éviter la formation des dépôts amorphés, si on y ajoute certaines substances appelés-dépolarisants. Lors de l'électrolyse de $CuSO_4$ on ajoute en solution une certaine quantité d'acide nitrique, qui se réduit au lieu de l'hydrogène, formant l'ion d'ammonium selon l'équation : $NO_3^- + 10H^+ \longrightarrow NH_4^+ + 3H_2O$ 24.4.

Cela veut dire que nous pouvons ainsi dresser des obstacles au dégagement de l'hydrogène, en ajoutant des substances comme : $HNO_3, (NH_4)_2SO_4$.

La qualité du dépôt est déterminée par la valeur de la densité du courant et des concentrations des ions du métal déposé.

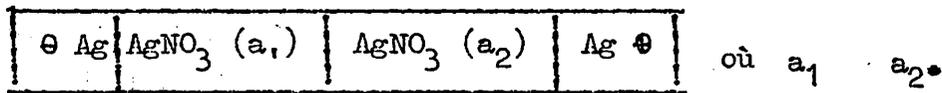
Par l'expérience on a été établi que la valeur optimale pour la densité du courant est de l'ordre de 10^{-2} - 10^{-3} A/cm².

6. LA POLARISATION DE CONCENTRATION.

Cette polarisation apparaît à la suite des différences de concentrations, qui s'accroissent dans les compartiments cathodique et anodique à mesure que l'électrolyse se prolonge.

Lorsqu'on soumet à l'électrolyse une solution de AgNO₃ en utilisant des électrodes d'argent, la concentration de l'électrolyte décroît au voisinage de l'anode.

Une pile de concentration se trouve ainsi formée, dont la force électromotrice s'inverse par rapport au sens de la différence de potentiel appliquée de l'extérieur. Dans notre cas nous avons un exemple de pile de 1 espèce :



La polarisation de concentration et la polarisation électrochimique peuvent être atténuées par diverses façons. On effectue alors une dépolarisation. Dans le cas de polarisation de concentration est assez aisément réalisé un brassage énergétique de la solution.

7. ELECTROGRAVIMETRIE.

7.1. PRINCIPE DE LA METHODE.

L'électrogravimétrie est caractérisée par le phénomène de la déposition de l'élément à doser par voie d'électrolyse sur une électrode préalablement pesée.

La quantité du métal déposé est mesurée par l'accroissement du poids de la cathode. L'électrogravimétrie est appliquée exclusivement au dosage des métaux. Lors de l'électrolyse les cations se déplacent vers la cathode, pour s'y réduire à l'état libre. Très peu de métaux se déposent sur l'anode au cours de l'électrolyse : Pb²⁺ et Mn²⁺ forment PbO₂ et MnO₂.

7.2 LES CONDITIONS A EXIGER.

1. Les électrodes ne doivent se dissoudre ni sous l'influence du courant, ni par suite de l'interaction chimique avec les corps présents dans la solution, en particulier avec les acides.
2. Le dépôt qui se forme lors de l'électrolyse doit adhérer très solidement à l'intérieur de l'électrode.
3. La formation d'un dépôt métallique insuffisamment dense entraîne des pertes au cours de diverses opérations d'analyse, comme : lorage, séchage, pesée de l'électrode. Or, le dépôt du métal sur l'électrode doit être suffisamment dense.
4. L'électrode ne doit pas se modifier lorsqu'elle est maintenue au contact de l'air, si non il serait impossible de déterminer exactement le poids du métal déposé lors de l'électrolyse.
5. L'anode peut être soluble ou insoluble.
6. La densité du courant doit être d'ordre 10^{-2} - 10^{-3} A/cm².
7. Pour accélérer l'électrolyse on chauffe l'électrolyte jusqu'à 50 - 60°C.

ELECTROLYSE DE CuSO₄. 2.3. Dosage du cuivre.

Pendant l'électrolyse de CuSO₄ on applique la tension extérieure égale à 2V. En qualité de dépolarisant on ajoute 7 - 8 ml d'acide nitrique à 2N. Au lieu du dégagement de l'hydrogène a lieu la réaction :
$$\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ + 8e \rightarrow \text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$$
 Qui exige une tension moindre que celle qui est nécessaire pour la réduction des ions H⁺ en H₂.

L'acide nitrique ajouté ne doit pas contenir l'acide nitreux (HNO₂), qui ralentit le dégagement du cuivre et peut provoquer la formation d'un dépôt de CuO. Pour l'éliminer on ajoute une faible quantité d'urée [CO(NH₂)₂], réduisant l'acide nitreux en azote.

L'acidité de la solution du CuSO₄ à doser joue un rôle important pendant l'électrolyse. On a établi déjà que les meilleurs résultats sont obtenus avec une concentration d'acide sulfurique d'environ 0,2N. Pour cela il suffit d'ajouter 3 ml de H₂SO₄ (1 : 4).

Si l'acidité est inférieure, le précipité sera foncé par suite d'une oxydation partielle du cuivre par l'oxygène se formant à l'anode.

Si l'acidité est supérieure que 0,2N la précipitation du cuivre sera lente.

8. ELECTROLYSE A TENSION CONTROLÉE.

Pour que chaque métal apparaisse à la cathode, il faut appliquer une f.é.m. Supérieure à la tension de décomposition du sel soumis à l'électrolyse.

Pour cette raison, si la solution à analyser contient des sels de métaux divers et si leur tensions de décomposition diffèrent avec suffisamment de force (de 0,2V à 0,4V et plus), il sera possible de faire déposer les métaux correspondant, issus de la solution, et de les doser quantitativement l'un après l'autre. Autrement dit on peut effectuer la séparation des métaux, par suite du contrôle du potentiel appliquée.

On contrôle le changement du potentiel cathodique, en mesurant la différence du potentiel entre la cathode et une électrode secondaire (électrode au calomel).

Supposons qu'on a soumis à l'électrolyse un mélange de solutions de NiSO_4 et de CuSO_4 . Dont la concentration de chacun est de 0,1N. Cherchons la tension nécessaire pour faire apparaître totalement le cuivre ($E_{\text{Cu}}^0 = +0,34\text{V}$);

$$E_c = 0,34 + \frac{0,058}{2} \log 10^{-1} = + 0,17 \text{ V} \quad 25.4.$$

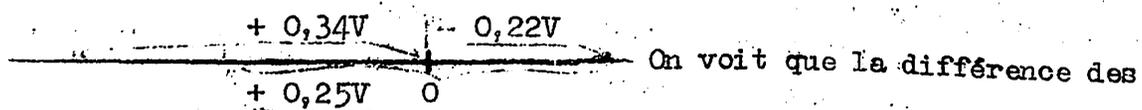
$$E_d = (1,23 + 0,40) - (0,17 + 0) = 1,46\text{V}$$

Comparons cette tension à celle qui est indispensable pour que le nickel commence à se déposer ($E_0 = - 0,22\text{V}$).

$$E_c = - 0,22 + 0,058 \log 10^{-1} = - 0,25\text{V}.$$

$$E_d = (1,23 + 0,40) - (- 0,25 + 0) = + 1,88\text{V}. \quad 26.5.$$

D'après les valeurs trouvées pour E_d on voit qu'en sélectionnant convenablement la tension, on peut faire sortir d'abord à la cathode le cuivre et ensuite on fait sortir le nickel.



potentiel standards est 0,47V.

Pour que le cuivre commence à se déposer on applique d'abord une tension plus négative que 0,09V sur la cathode par rapport à l'électrode de référence (électrode au calomel). Il faut maintenir cette valeur de la tension appliquée jusqu'à la déposition complète de cuivre en variant la valeur de l'intensité du courant à l'aide du réostat selon l'équation d'Ohm :

$$E = E_a - E_c + JR_e$$

Il faut diminuer la valeur du courant électrique, quand elle atteint la valeur limitée, ça nous permet de déplacer le potentiel vers les valeurs positives, pour que toute la quantité de cuivre soit réduite.

Après avoir déposé le cuivre on peut faire l'électrolyse du nickel au potentiel plus négative que - 0,47V par rapport à l'électrode de référence (électrode au calomel).

On réalise l'électrolyse à tension contrôlée construisant le schéma électrique comme suite :

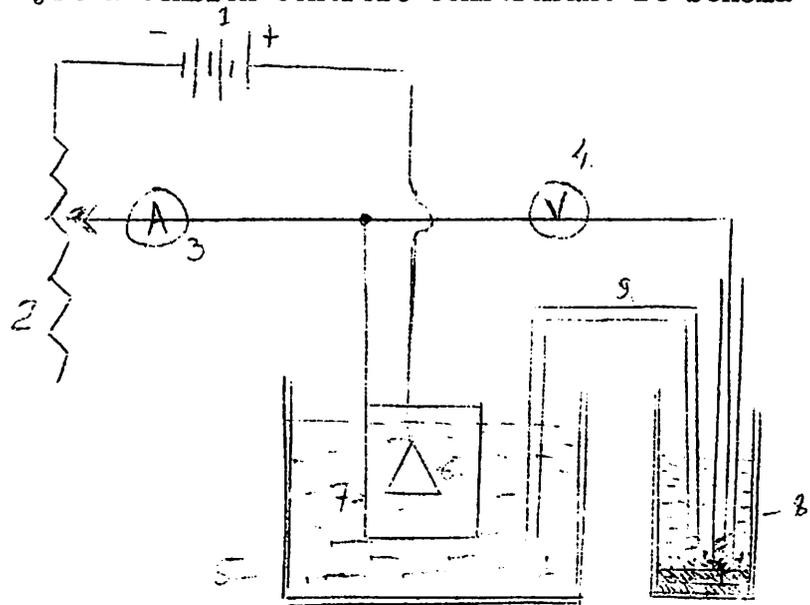


Fig. 50.

- où :
- 1 - la source d'électricité
 - 2 - le réostat
 - 3 - l'ampèremètre
 - 4 - le voltmètre
 - 5 - le becher
 - 6 - l'anode
 - 7 - la cathode
 - 8 - l'électrode de référence (électrode au calomel, ayant le potentiel + 0,25V par rapport à l'hydrogène.
 - 9 - le pont de conjugation.

D'après l'exemple cité, on voit que les métaux apparaissent, durant l'électrolyse, dans l'ordre décroissant des valeurs de leurs potentiels d'oxydation. Il n'est pas difficile d'en connaître la raison. En effet, plus le potentiel inférent à un métal est grand, et plus, comme on le sait, "noble" est le métal, c'est-à-dire qu'il s'oxyde plus difficilement qu'un métal dont le potentiel est inférieur. En revanche, les cattons qu'il forme sont des oxydants plus puissants aussi leur réduction, pendant l'électrolyse, s'opère-t-elle plus aisément en exigeant moins de tension et, par conséquent, moins de dépense d'énergie.

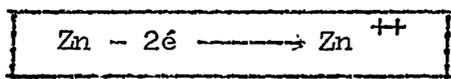
Pourtant, on sait que les potentiels d'oxydation des différents couples dépendent non seulement de la nature des métaux, mais aussi de la concentration en leurs ions dans la solution ces sont plusieurs facteurs qui influent sur le potentiel d'un couple.

3. ELECTROLYSE INTERNE.

Le phénomène d'électrolyse peut s'effectuer de façon que la solution à analyser avec les électrodes qu'y sont plongées constituent un élément galvanique grâce auquel s'opère précisément le dépôt électrolytique du métal à doser sur la cathode préalablement pesée.

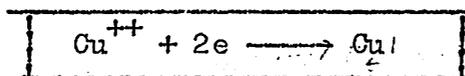
Cette méthode s'appelle électrolytique interne. Soit deux électrodes : une électrode d'une toile en platine et l'autre d'une plaque de zinc, plongées dans la solution de sulfate de cuivre.

Les deux électrodes sont liées (réunies) par un conducteur en cuivre ou une borne. Evidemment, que le système ainsi constitué est un élément galvanique : le métal moins noble (zinc) cede des électrons en passant dans la solution sous forme des ions Zn^{++} .



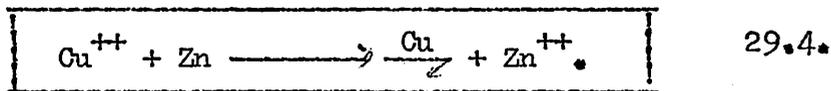
27.4.

Alors, c'est une anode. Les ions de zinc ainsi libérés passent par le conducteur (voir la figure 43) vers l'électrode en platine l'électrode de platine (inattaquable) les transmet aux ions Cu^{++} qui se réduisant en cuivre métallique se déposent sur la surface de platine :



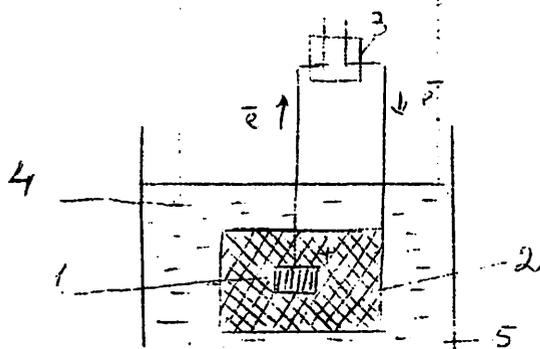
28.4.

globalement on écrit, que :



Donc, au cours de l'électrolyse interne s'effectue la réaction de réduction du cuivre par le zinc métallique. La surface de zinc est beaucoup plus inférieure que celle du platine ($S_{\text{Zn}} \ll S_{\text{Pt}}$).

Le schéma électrique de l'électrolyse interne



- où :
- 1 - électrode de zinc
 - 2 - électrode de platine
 - 3 - la borne
 - 4 - la solution de CuSO_4
 - 5 - le becher.

Fig.51.

La méthode exige :

- 1) le contact entre le platine et le zinc doit être pur.
- 2) on plonge dans la solution de sulfate de cuivre premièrement le platine, après le zinc.
- 3) le zinc doit être très pur.

31. LES AVANTAGES ET LES INCONVENIENTS DE L'ELECTROLYSE INTERNE.

- la méthode n'exige pas la source de courant électrique extérieure ;
- en choisissant l'anode et l'électrolyte on peut contrôler la cathode ;
- la méthode n'exige pas l'anode de platine ;
- cette méthode permet de déterminer ensuite des métaux potentiométriquement ;
- une difficulté qui peut avoir lieu, c'est la réduction du cuivre sur le zinc (le phénomène de cémentation).

Pour éviter la cémentation il suffit de recouvrir l'anode d'un film semipermeable de colloïdion. Au lieu du zinc on peut utiliser également en qualité d'anode une suite des métaux par exemple Al, Fe, Pb.

Mais ils doivent avoir le potentiel plus négative que le cation déposée. Voilà un tableau à ce propos :

Tableau 5.

Cation à déterminer	Milieu	Anode
Cuivre	HCl	Pb
	CH ₃ COOH	Fe
	H ₂ SO ₄	Zn, Al
Plomb	HCl	Cd
Cadmium	CH ₃ COOH	Zn
Nickel	H ₂ SO ₄	Zn

10. L'APPLICATION DE L'ELECTROLYSE.

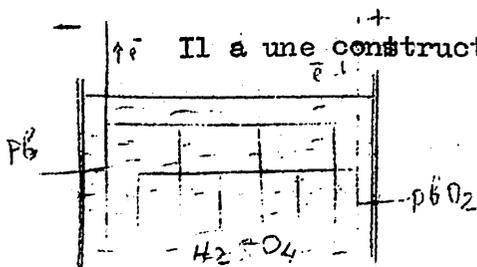
L'électrochimie appliquée est largement utilisée dans le domaine de l'industrie métallurgique. L'électrolyse est utilisée pour l'extraction d'une suite des métaux des minerais (Cu, Zn, Cd) et aussi pour le raffinage des métaux colorée, fondus dans les fours.

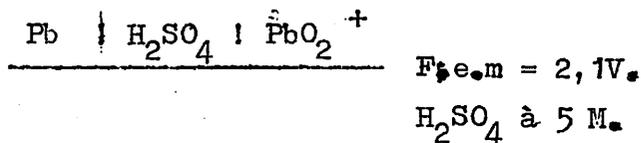
Pratiquement toute la quantité de cuivre extrait la grande partie de plomb, d'argent et d'or sont soumis au raffinage électrolytique. L'industrie d'aluminium et de magnesium, l'extraction des métaux alcalins et alcalino-terreux et aussi certaines métaux rares sont basées sur l'électrolyse des sels fondus.

Les processus de nickelage, zincage etc.... Sont basés sur l'électrolyse. L'électrolyse est utilisée pour l'obtention du chlore de la soude du peroxyde.

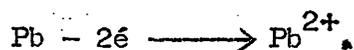
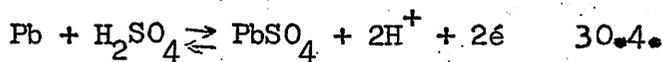
L'électrolyse est utilisée pour la production des éléments galvaniques et accumulateur, dans lesquelles s'est produit l'énergie grâce à la réaction chimique.

ACCUMULATEURS AU PLOMB.

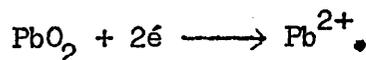
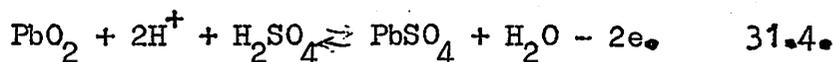




A La cathode a lieu l'oxydation :

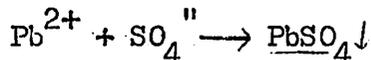
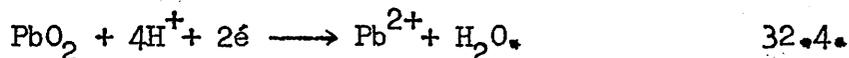


à l'anode a lieu la réduction :

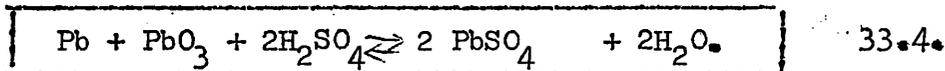


Donc, pendant la décharge le plomb de la cathode, cédant ses électrons se lié avec SO_4^- , formant PbSO_4 , peu soluble, qui s'adsorbe sur l'électrode.

En même temps, pendant la décharge sur l'anode le d'oxyde du plomb captant deux électrons forme l'ion de plomb bivalent selon :

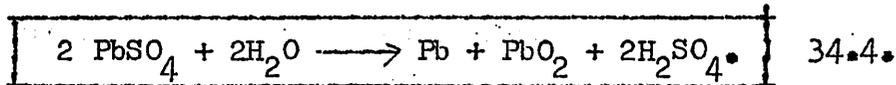


Or, globalement pendant la décharge nous pouvons écrire :



Lorsqu'ils fonctionnent en qualité d'une source de courant.

Mais, au contraire, quand on charge l'accumulateurs au plomb à l'aide d'un générateur électrique extérieur il s'y déroule la réaction inverse de celle du fonctionnement de l'accumulateur en source de courant :



V LA COULOMETRIE.

1. PRINCIPE DE LA COULOMETRIE.

La coulométrie consiste en la détermination de la quantité d'électricité mise en jeu au cours d'une réaction électrochimique.

La liaison entre la quantité d'électricité et la quantité de substance qui réagit électrochimiquement est donnée par l'équation de FARRADAY :

$$m = \frac{E}{F} \cdot Q = \frac{E}{F} J \cdot t = \frac{E}{96500} \cdot J \cdot t. \quad 1.5.$$

où E - équivalent électrochimique

F - le nombre de FARADAY

J - l'intensité du courant

t - le temps de l'électrolyse.

Cette équation nous montre, que la quantité de substance dégagée au cours de l'électrolyse est calculée facilement, si on connaît la valeur de l'intensité et la durée de l'électrolyse. Dans ce cas il est indispensable de fixer précisément la fin de la réaction électrochimique et être sûr que le rendement en courant est de 100%.

Il faut le savoir partant des mesures indépendantes. La quantité d'électricité peut être mesurée à l'aide de coulomètre ou intégrateur du courant électrique.

On distingue la coulométrie à potentiel contrôlé et la coulométrie à intensité constante.

2. COULOMETRIE A POTENTIEL CONTROLE.

Supposons que la réaction électrochimique à réaliser soit l'oxydation d'un réducteur : $\text{Red} \rightarrow \text{Ox}$ 2.5.

Connaissant les courbes intensité-potentiel (courbe de polarisation) à une électrode donnée, relatives au réducteur Red, à l'oxydant Ox et aux autres corps éventuellement présents en solution, on impose à l'électrode un potentiel tel que seule la réaction ait lieu.

Tout le courant sera utilisé pour effectuer cette réaction. Dans ces conditions, la quantité de substance oxydée, exprimée en moles est donnée par l'expression 3.5. $\frac{Q}{nF} = \frac{Jt}{nF}$ où Q représente la quantité d'électricité mise en jeu.

- imposer et maintenir constant le potentiel de l'électrode ;
- mettre en évidence la fin de la réaction électrochimique.
- déterminer la quantité d'électricité.

On choisit généralement le potentiel de façon à se placer sur le palier de diffusion, afin d'avoir l'intensité la plus grande possible (figure 53.).

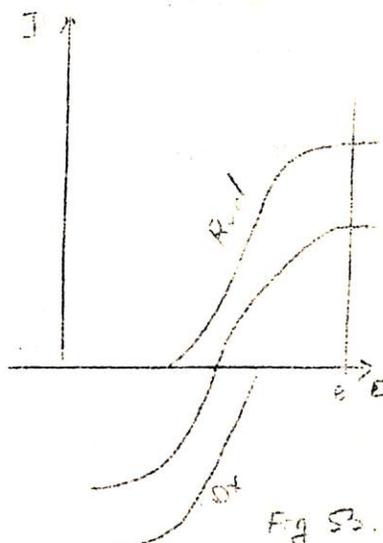


Fig 53.

On peut mettre en évidence la fin de la réaction électrochimique par plusieurs procédés : par exemple on peut arrêter l'électrolyse lorsqu'une intensité suffisamment petite est atteinte, comme sur la figure 54 et 55.

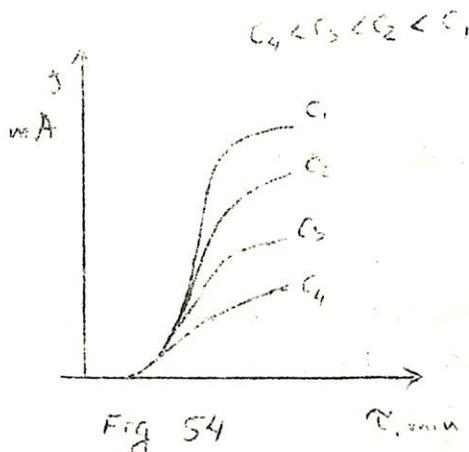


Fig 54

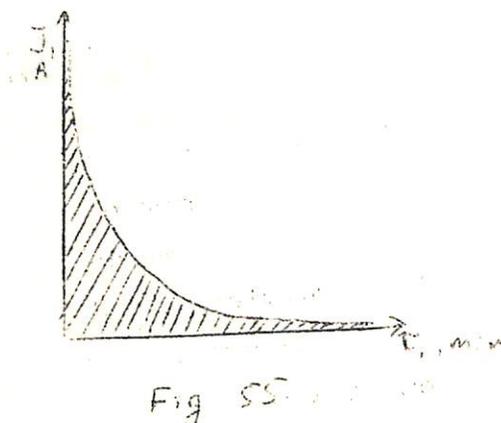


Fig 55

Dans tous les cas la fin du dosage ($c = 0, i = 0$) n'est atteinte qu'après un temps théoriquement infini, et la quantité d'électricité nécessaire pour réaliser le dosage est :

$$Q = \int_0^{\infty} J dt$$

4.5.

partant de la figure.55.

La quantité d'électricité peut être déterminée directement, en plaçant en série dans le circuit un coulomètre chimique c'est-à-dire une seconde cellule d'électrolyse, dont les caractéristiques sont connues.

La quantité d'électricité qui traverse les deux cellules est la même. On la détermine par dosage des substances électrolysées dans le coulomètre (par exemple - le coulomètre de cuivre constitue une solution de sulfate de cuivre à 1M et on y plonge deux électrodes en cuivre métallique, préalablement pesées.

Schématiquement le circuit électrique pour le cas considéré peut être représenté comme suite :

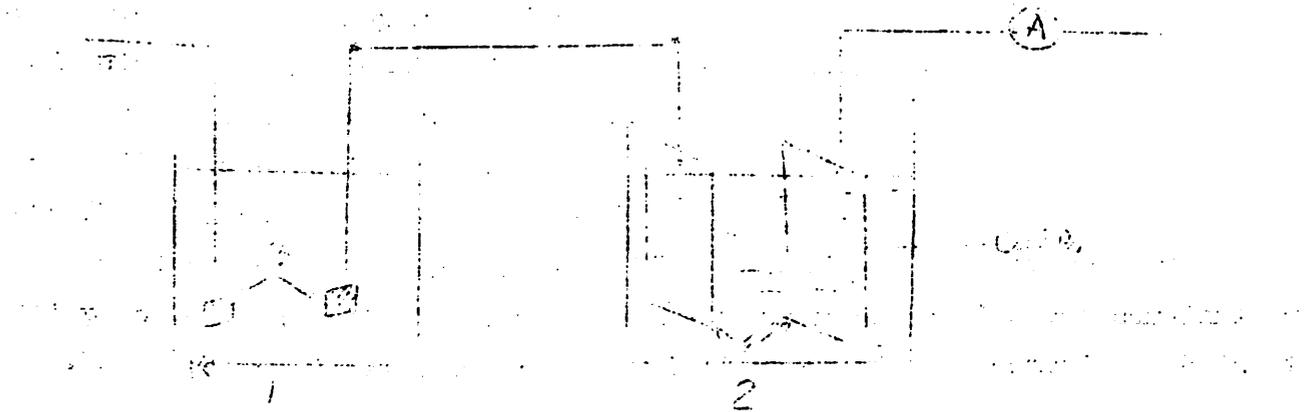


Figure.56.

- où -- 1 - la cellule principale
- 2 - la cellule secondaire (coulomètre chimique en cuivre)
- 3 - les électrodes indicatrices
- 4 - les électrodes en cuivre de coulomètre.

On sait déjà que le rendement en courant pour la réaction du cuivre partant d'une solution de $CuSO_4$ à 1M est égal à 100%.

Déterminant la masse de la cathode du coulomètre on peut facilement calculer la quantité d'électricité pour le processus principal, dont la fin est fixée par le contrôle potentiométrique par exemple, selon l'équation de FARADAY.

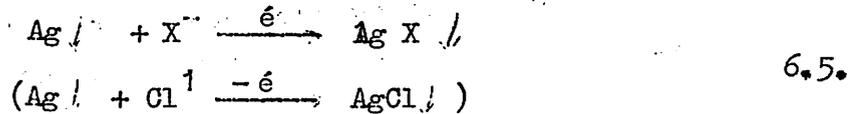
$$M_{Cu} = \frac{\Lambda}{n} \cdot \frac{\Lambda}{n \cdot F} Jt \quad \text{d'où 4.5.}$$

$$Jt = Q = \frac{m \cdot n \cdot F}{\Lambda}$$

5.5.

3. CARACTERISTIQUE DE LA COULOMETRIE.

Tous les corps peuvent être dosés : électro-actifs et non électro-actifs. Parmi les cas d'application on peut citer le dosage des halogénures. On sait qu'en présence d'un halogénure X une électrode d'argent peut être oxydée selon :



Les courbes, caractérisant la marche de cette réaction peut être représentées comme suit :

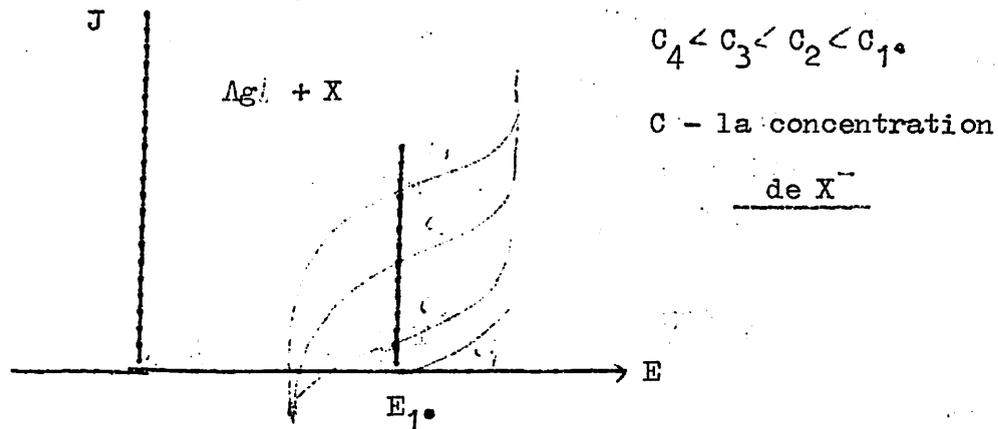
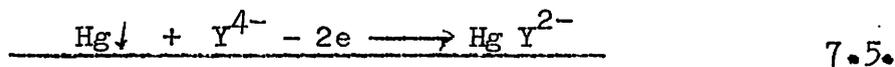


Figure. 57.

La hauteur du palier est proportionnelle à la concentration de X⁻. Au potentiel E₁ on peut obtenir une disparition complète des ions X⁻. On peut aussi doser coulométriquement l'EDTA, si on réalise la réaction à une électrode de mercure :



Au potentiel E₁ cette réaction est limitée par la diffusion de Y⁴⁻ et le courant s'annule lorsque la concentration de l'EDTA dans la solution est nulle.

3.1 SELECTIVITE.

Le choix du potentiel permet souvent de réaliser la réaction recherchée, même en présence d'autres corps. La réduction à un potentiel donné suivie d'une réoxydation à potentiel contrôlé est spécifique dans le cas des systèmes rapides.

En outre, on dispose de nombreux moyens pour déplacer les courbes $i = f(E)$ en vue de l'augmentation de la selectivité.

3.2. LIMITE DE DETECTION.

Quelles que soient les précautions que l'on prenne pour l'améliorer celle-ci est limitée par l'importance et la reproductibilité du courant résiduel.

3.3. PRÉCISION.

La précision dépend de la précision avec laquelle a pu être déterminée la quantité d'électricité nécessaire pour obtenir une oxydation ou une réduction complète de la substance.

Les coulomètres chimiques permettent de déterminer des quantités d'électricité supérieures à 10 coulombs à $\pm 0,2\%$ près. La précision est alors de l'ordre de ± 1 à 5% .

4. LA COULOMETRIE A INTENSITE CONSTANTE.

PRINCIPE.

Dans le cas où le corps électrolysé est à l'état solide sur l'électrode : métal, oxyde ou sel, on peut opérer à intensité constante. Soit par exemple l'oxydation d'un métal M :

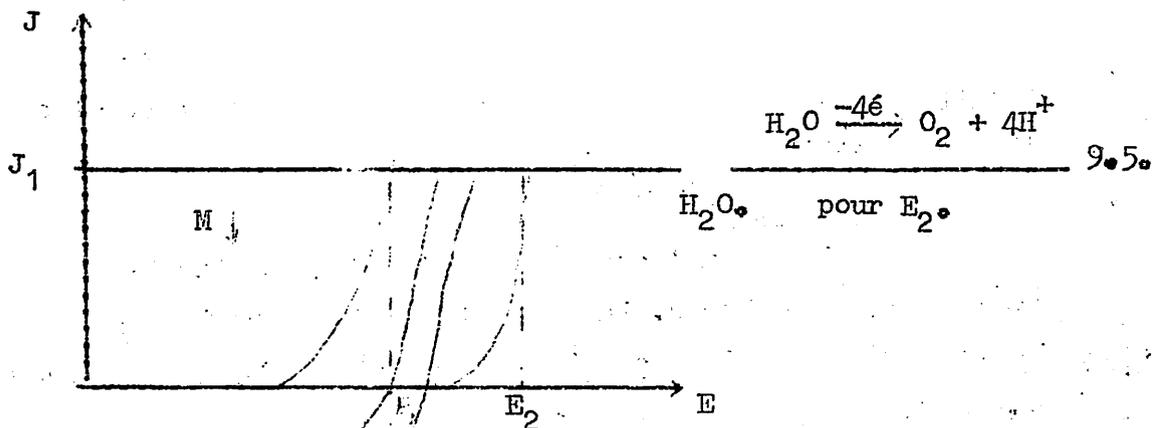
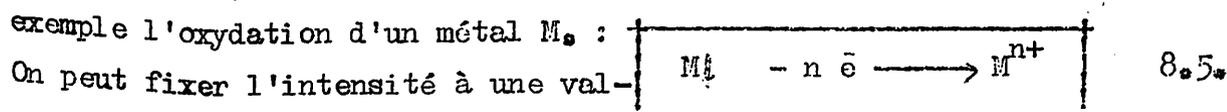


Figure 58.

A la fin de la réaction, lorsque les dernières traces de métal sont oxydées, l'intensité imposée étant toujours égale à J_1 , les électrons correspondants sont alors fournis par l'oxydation de l'eau, ce qui entraîne un brusque saut du potentiel de E_1 à E_2 . (voir figure.59.)

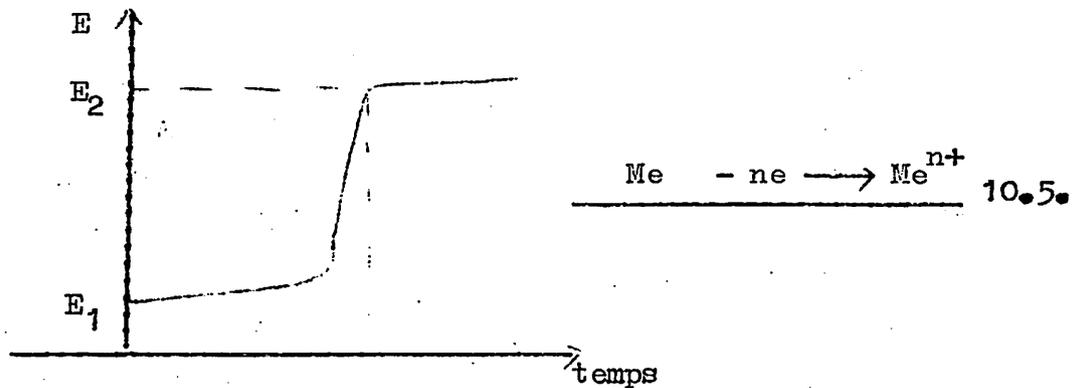


Figure.59.

On observe des phénomènes analogues lors de la réduction d'un oxyde conducteur. Lors de la réduction d'un oxyde à l'état d'oxyde inférieur, les courbes sont représentées sur les figures 60 et 61.

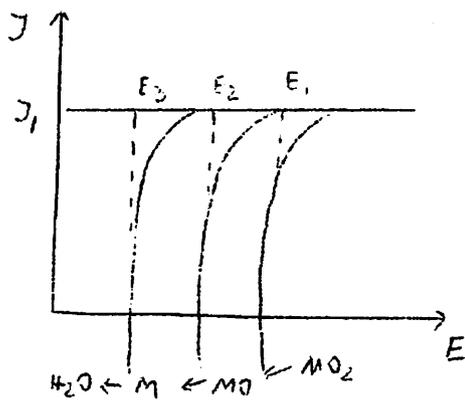


Figure.60.

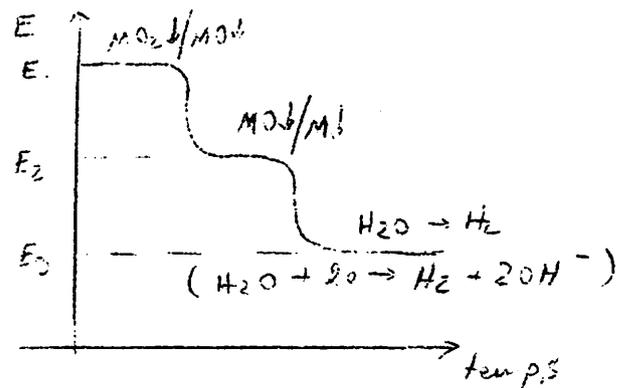


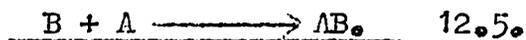
Figure.61.

5 CARACTERISTIQUE DE LA METHODE.

La méthode est applicable au cas des revêtements métalliques couches d'oxydes, filins... C'est une méthode appelée coulométrie avec redissolution anodique. La sensibilité est très bonne. En effet, 10^{-6} A pendant 1 seconde correspond à environ 10^{-11} équivalent gramme soit en général 10^{-9} gramme. Précision $\pm 0,1 - 0,15\%$.

6. LE TITRAGE COULOMETRIQUE.

Principe soit un corps B à doser. On prépare un réactif A par l'électrolyse, par exemple : $C + e \longrightarrow A$. 11.5. Et on réalise la réaction chimique :



Comme nous l'avons dit, il faut préparer le réactif A avec un rendement de 100% en courant ; déterminer la quantité d'électricité correspondante et mettre en évidence la fin de la réaction chimique à laquelle participe le réactif.

La fin de la réaction principale peut être déterminée par plusieurs procédés : photométriquement ou potentiométriquement. La sensibilité du titrage coulométrique est de l'ordre de 10^{-6} M. La précision est égale à 0,1 - 0,5%. Plus souvent on effectue le titrage coulométrique en utilisant la cellule pour le titrage coulométrique où :

- 1 - le bouchon en caoutchouc;
- 2 - les électrodes indicatrices,
- 3 - le compartiment pour l'électrode secondaire,
- 4 - électrode secondaire,
- 5 - l'électrode génératrice.

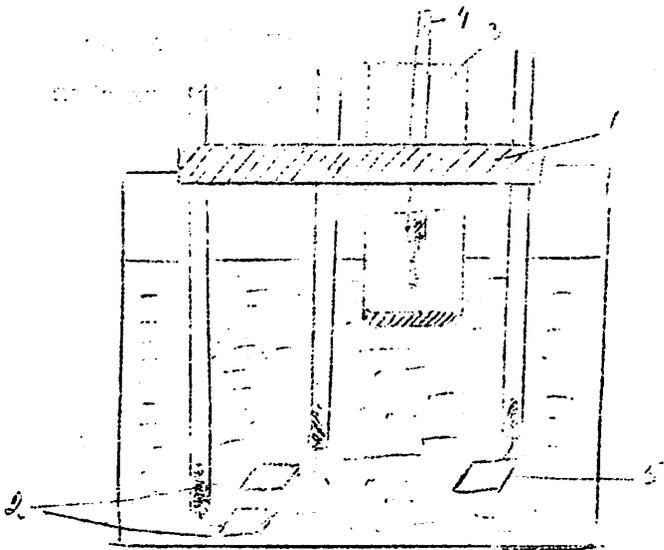


Figure 62

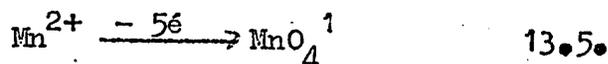
LE TITRAGE A INTENSITE CONSTANTE.

L'intensité étant constante, il suffit de déterminer sa valeur une fois pour toutes le problème se ramène donc à une simple mesure de temps. Pour effectuer le titrage coulométrique on utilise un dispositif assurant l'intensité constante. Le titrant, le réactif A est produit par l'électrolyse en quantité équivalente à la teneur en substance à doser, et portant de la quantité d'électricité, dépensée pour la production du titrant,

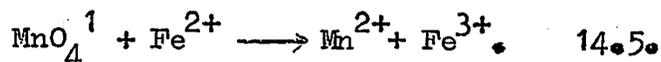
on peut calculer la teneur en substance à analyser. On peut à ce sujet établir une analogie entre les titrages volumétriques et coulométriques. La mesure du volume est ici remplacée par la mesure du temps. Le titre de la solution est remplacé ici par la connaissance précise de la valeur de l'intensité utilisée.

Au cours du titrage coulométrique on utilise les réactions chimiques différentes : réduction, formation d'un complexe, neutralisation. Par exemple : Fe^{2+} , Sn^{2+} peuvent être déterminés par le titrage à l'aide de MnO_4^- , produit à partir d'une solution de MnSO_4 en cellule avec l'anode de platine. Les réactions suivantes ont lieu :

1) l'oxydation sur l'anode de platine :

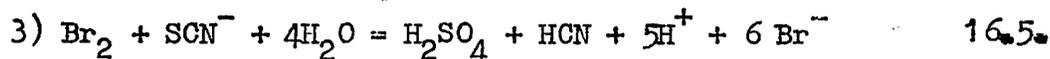


et toute la quantité de MnO_4^- formée réagit tout de suite avec le Fe^{2+} par exemple :



La fin du titrage peut être déterminée par l'apparition de l'excès du MnO_4^- .

Toutes les réactions considérées se passent en quantité équivalente. On peut titrer par exemple les rodanides (SCN^-) par le Br_2 généré d'une solution de KBr sur l'anode de platine le système est caractérisé par les réactions :



Or, connaissant la quantité d'électricité, c'est-à-dire le nombre total d'électrons échangés et n , c'est-à-dire le nombre d'électrons échangés par mole de Red, on en déduit la quantité de Red, qui a été oxydée. C'est un dosage coulométrique direct.

Réciproquement, connaissant la quantité de Red et déterminant la quantité d'électricité mise en jeu pour son oxydation, on en déduit n , ce qui permet de caractériser la réaction.

Une réaction d'électrolyse donne naissance à un corps A. Entre le corps à doser B et le réactif A une réaction chimique a lieu. La quantité d'électricité mesurée indique la quantité de A mise en jeu. Il s'agit d'un titrage coulométrique, tout à fait analogie à un titrage volumétrique.

VI. POLAROGRAPHIE.

1. Principe

La polarographie est une méthode électrochimique, d'analyse basée sur la mesure de l'intensité de courant électrique, qui est liée avec la concentration de la solution analysée en présence d'une tension continuellement croissante. Dans un dosage par polarographie on réalise une électrolyse avec une électrode de référence en faisant varier la tension d'électrolyse, on trace les courbes intensité - potentiel à l'électrode indicatrice à gouttes de mercure (E.G.M.). On détermine la hauteur du palier de courant de diffusion qui est proportionnelle à la concentration des ions qui peuvent s'oxyder ou se réduire sur l'électrode à goutte de mercure.

La polarographie a été inaugurée scientifiquement par le savant tchèque HEYROVSKY en 1922. HEYROVSKY a remarqué une particularité, que l'on peut déterminer qualitativement et aussi quantitativement les cations existants dans la solution en faisant une électrolyse avec l'utilisation d'une cathode à gouttes de mercure en présence d'une tension continuellement croissante. Il a obtenu les courbes (voir la figure 63) suivantes :

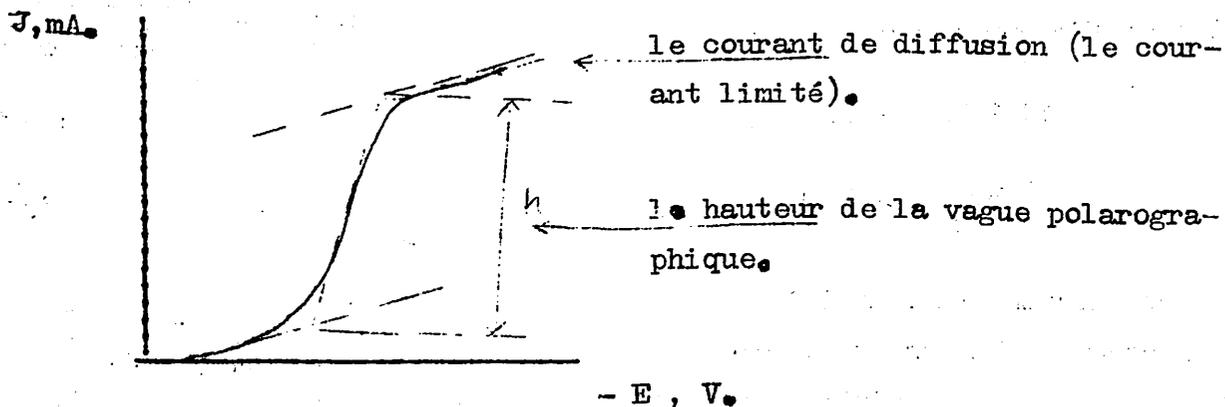


Figure. 63. La courbe polarographique „intensité - potentiel“.

Après avoir étudié ce phénomène HEYROVSKY a constaté que :

- 1) l'intensité du courant de diffusion est fonction de la concentration des corps électroactifs et du potentiel ;
- 2) dans les conditions déterminées il est possible de déduire après étalonnage, la concentration des corps électroactifs par la mesure de l'intensité.

En effet, au cours de la mesure potentiométrique le courant ne traverse pas la cellule électrique. Observons ce qui se passe si on constitue un schéma électrique, comme sur la figure 64

où deux électrodes de platine sont plongées dans la solution d'acétate de plomb. Les deux électrodes sont reliées par un rhéostat variable avec la source d'énergie.

2 Schéma électrique

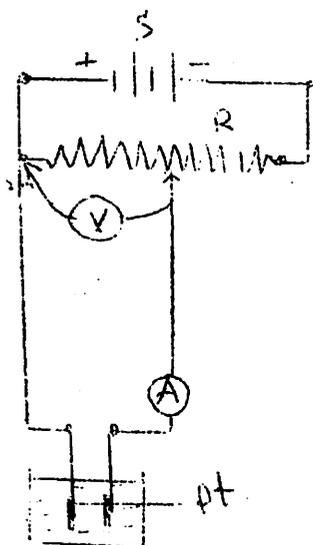


Fig 64

Figure. 64. Le schéma électrique simplifié pour l'analyse polarographique, où :

S - la source d'énergie

R - rhéostat variable

V - voltmetre

A - ampèremètre

Pt- les électrodes en platine.

Commençons par varier à l'aide du rhéostat la tension appliquée aux électrodes de 0 jusqu'à 2 V. progressivement. Au début de cette manipulation le voltmetre V montre les valeurs

de la tension appliquée ; mais l'ampèremètre -- zéro, puisque le courant ne traverse pas le circuit. L'ampèremètre montre l'apparition du courant électrique dès qu'à la cathode a lieu une réaction de réduction et simultanément à l'anode - l'oxydation d'autre substance. Dans le cas considéré, c'est le plomb qui se réduit sur la cathode et sur l'anode les ions de OH^- , qui s'oxydent. Pour réaliser ce processus nous devons atteindre la valeur de la tension appliquée égale à 1,35V, selon l'équation :

$$E = E_a - E_c = 1,23 - (-0,15) = 1,38V.$$

où + 1,23 c'est le potentiel d'oxydation d'ions OH^- et - 0,15V c'est la valeur du potentiel de réduction des ions de plomb. Au fur et à mesure de l'augmentation de la tension appliquée la valeur du courant électrique croit aussi, selon l'équation d'Ohm :

$$V = E_a - E_c + JR \cdot 1,6.$$

$$J = \frac{V - (E_a - E_c)}{R} \cdot 2,6.$$

donc, pour le moment considéré il y a une proportionnalité entre J et V(R). Mais, si on continue d'augmenter la valeur de la tension appliquée la dépendance entre J et V ne sera pas proportionnelle, car la solution à analyser n'est pas assez concentrée.

Sur l'anode nous avons les ions OH^1 en excès, à cause de la dissociation d'eau : $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$. Sur la cathode, il est possible d'avoir le phénomène suivant : tous les ions de plomb, qui se dirigent vers la cathode se réduisent tout de suite, sans difficultés, c'est-à-dire il y a un excès en électrons.

Les ions de plomb, dont nous avons parlé, captent des électrons :



L'augmentation de la valeur de la tension appliquée ne provoque pas l'accroissement proportionnel du courant électrique mesuré, puisque la vitesse du processus ne dépend plus du potentiel appliqué et de la résistance. La vitesse de réduction des ions du plomb dépend de la fourniture des ions du plomb vers l'électrode, donc une polarisation de concentration a lieu et sur la courbe de polarisation apparaît l'intensité limitée i_d (voir fig. 65) où le courant de diffusion.

Le courant limité sera visible jusqu'à ce que le potentiel de la cathode n'atteint pas les valeurs, auxquelles les autres ions commencent à se réduire, par exemple, c'est l'ion hydrogène qui peut se réduire (voir fig. 65)

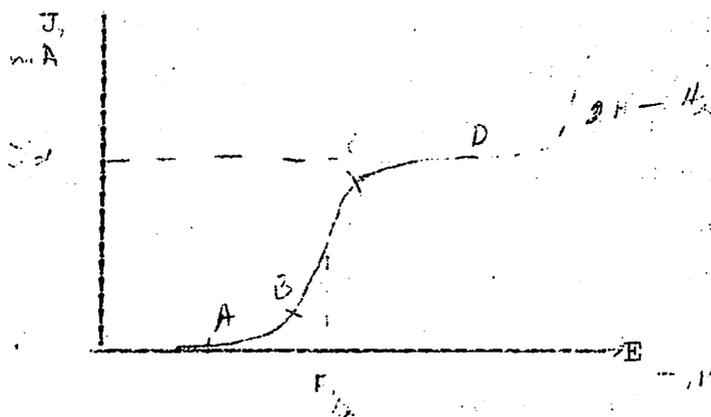


Figure. 65.

Dans ce cas on peut avoir un accroissement de l'intensité de courant. La méthode d'analyse polarographique est basée justement sur la mesure des valeurs des courants limites, où de diffusion. Mais pour cela il faut qu'il y ait la proportionnalité directe entre le courant limite mesuré et la concentration des ions en solution :

3 Particularités de la méthode

$$J_d = KC. \quad 4.6.$$

où J_d -- le courant de diffusion on limité.

C -- la concentration des ions en solution.

K -- le coefficient de proportionnalité.

Pour établir quelles conditions doivent être créées, pour que J_d soit proportionnelle à la concentration des ions se réduisant sur l'électrode il faut considérer par quelles forces sont fournies les ions vers la cathode, puisque J_d est proportionnelle à la vitesse de la fourniture des ions aux électrodes. Ces sont les forces suivantes :

- 1). Les forces d'agitation intérieure de la solution ;
- 2). Les forces électriques (de migration).

Les cations, chargés positivement se dirigent vers la cathode, tandis que les anions, chargés négativement se dirigent vers l'anode sous l'action du champ électrique. Pour les cations le courant limité J_{lim} .

$$J_{lim} = J_{dif.f.} + J_{migration}. \quad \text{Pour les anions :}$$

$$J_{lim} = J_{diff} - J_{migration}.$$

- 3). Les forces de diffusion quand les ions se déplacent librement.

Pour que $J_{limité}$ soit égal à KC . $J_{limité} = KC$. 5.6. Il faut que les ions s'approchent vers l'électrode pour le compte de diffusion en solution. seulement dans ce cas est remplie l'équation :

$$\underline{J_{diff.}, \text{ limité} = KC.} \quad 6.6.$$

Donc, nous devons éliminer le première et deuxième cas. La première force peut être exclue, si on fait passer le dosage polarographique en solution sans agitation.

Mais comment peut-on exclure les forces de migration électriques ? Pour cela il faut comprendre par quoi est expliquée l'apparition des forces de migration électrique ? On sait qu'elle est apparait par suite de la différence de potentiel entre l'électrode et un point déterminé de la solution (entre la cathode et l'ion Pb^{2+}).

Sous l'action des forces d'attractions électriques le déplacement des ions du plomb vers la cathode s'accélère. Pour les processus cathodiques $J_{\text{limité}} = J_d + J_{\text{migr}}$. Le courant de migration est petit, si la différence des potentiels entre l'électrode et un point déterminé de la solution. Comment peut-on diminuer l'action de cette force, sans réduction du potentiel de l'électrode. Pour cela il faut augmenter le nombre des ions en solution. Un exemple : soit 100 ions de plomb qui s'approchent de la cathode de grâce à la force de migration à la concentration des ions de plomb, égale à 10^{-3} m/l, et s'il n'y a pas d'autres types d'ions. On peut introduire en solution les ions de calcium, par exemple $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, pour que sa concentration soit 10^{-1} m/l, c'est-à-dire à chaque ion de plomb correspond 100 ions de calcium.

Maintenant à l'électrode négative commencent à s'approcher tout les deux - ion de plomb et ion de calcium. D'ailleurs, le nombre des ions calcium qui s'est approché est supérieur à celui des ions plomb, c'est-à-dire il est 100 fois plus que le nombre de plomb.

Mais, seulement les ions de plomb, qui sont capables de se réduire. Donc en faisant l'addition d'une certaine quantité d'ions de calcium, nous avons affaibli le courant de migration de plomb. Par exemple si on introduire en solution la solution $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ à 1M, on peut diminuer le courant de migration du plomb de 1000fois, et pratiquement on peut le prendre égal à zéro. Donc, l'électrolyte $[\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ qui est introduit en solution pour l'élimination du courant de migration s'appellent en polarographie - l'électrolyte indifférent.

Maintenant $J_{\text{limité}} = J_{\text{diffusion}}$.

$$J_{\text{diffusion}} = KC$$

7.6.

Pour que J_{diff} , soit égal à KC il faut $J_{\text{diff}} = KC$ avoir une électrode cathode valable, qui répondrait aux exigences suivantes :

- 1). La dimension de l'électrode ne doit pas être grande, puisque on peut arriver à l'apparition de la polarisation de concentration avant la réalisation du courant limité véritable.
- 2). La surface de l'électrode ne doit pas se modifier au cours de la mesure puisque l'intensité du courant mesuré est proportionnelle à la concentration des ions en solution et à la surface de l'électrode.

- 3). L'électrode ne doit pas réagir avec la solution analysée, c'est à dire l'électrode ne doit pas se dissoudre, ni s'oxyder. Donc l'électrode doit être préparée à partir de métaux nobles.
- 4). Sur l'électrode doivent avoir la possibilité de se réduire la majorité des ions métalliques aux conditions déterminées, par exemple Pt ne convient pas pour cela, puisque le dégagement de l'hydrogène a lieu simultanément.

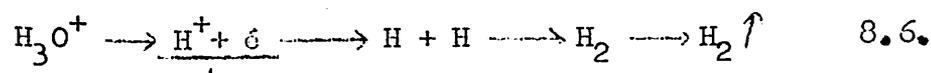
A toutes les exigences citées convient l'électrode à goutte de mercure :

1). Les dimensions de l'électrode à goutte de mercure sont très petites. Au cours du dosage une petite quantité d'ions réduit; en général la concentration totale des ions en solution reste constante. On peut faire une suite de dosage partant d'une solution et avoir une bonne reproductibilité.

2). La surface de l'électrode ne se modifie pas au cours du dosage, puisque les métaux se réduisant sur l'électrode sont dissouts dans le mercure, formant des amalgames (c'est à dire sont passés à l'intérieur de l'électrode). Il ne faut pas avoir peur de la saturation de l'amalgame, puisque les gouttes a mercure sont toujours renouvelées.

3). Le mercure - métal assez noble, dans la majorité des solutions acides et basiques il ne se dissant pas. Le mercure peut remplacer des solutions du ions de Au, Pt et Ag.

4). Sur le mercure surtension est grande pour le dégagement de l'hydrogène. On sait que la surtension est une tension supplémentaire, qui est nécessaire à appliquer aux électrodes (par rapport au potentiel standart), pour que la réduction d'un élément sur l'électrode ait lieu. Nous avons déjà considéré que le processus de la réduction d'ions d'hydrogène s'effectue par les étapes :



Les difficultés apparaissent dans la réaction où l'ion d'hydrogène prend un électron. Sur le platine platiné cette réaction n'a pas de difficultés, mais sur les autres électrodes métalliques cette réaction exiger une énergie supplémentaire, ce qu'il est ramené à la surtension. Or, le mercure l'un des métaux sur lequel la surtension du dégagement d'hydrogène est grande.

Elle est de 1,2V a peu près. Ce qui fait l'électrode à goutte de mercure est très avantageuse en analyse polarographique. A titre d'anode on utilise en polarographie une électrode standard de comparaison, le plus souvent c'est l'électrode au calomel, qu'on a déjà considérée. L'électrode au calomel ne se polarise pratiquement. Pas son potentiel est égal à + 0.25V par rapport à l'hydrogène.

Puisque la tension appliquée est distribuée sur 3 parties :

$$V = E_a + E_c + JR \quad 9.6.$$

mais $E_a = \text{Const}$, la résistance R n'est pas grande puis qu'on ajoute des électrolytes indifférents, J - l'intensité est aussi petit, donc pendant la mesure ordinaire on peut négliger la valeur JR . Or, la tension appliquée est reliée directement au potentiel de la cathode dans notre cas - au potentiel de l'électrode à goutte de mercure $V_{\text{appl.}} = - E_{\text{cathode}} \quad 10.6.$

La courbe polarographique classique peut être divisée en 3 parties : AB, BC et CD (figure. 65.)

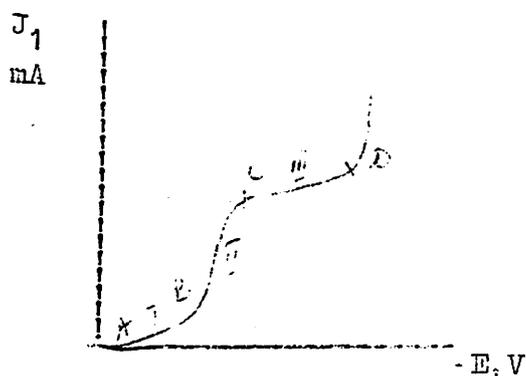
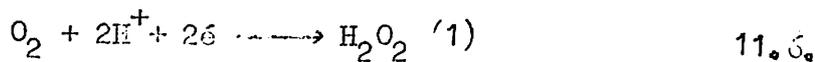


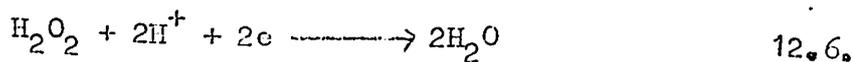
Figure. 65.

La partie AB est le courant résiduel. Le courant résiduel est égal au courant de FARADAY de réduction des impuretés plus électropositives, parmi elles l'oxygène de l'air. Pratiquement, saturée par l'oxygène (O_2) l'eau contient 3 mg/l ou à peu près $10^{-3}N$. En polarographie on a affaire à des concentrations de solution qui sont à peu près la même.

L'oxygène donne deux vagues de la réduction au différents potentiels: la première vague est commencés à partir de "0" et se termine vers - 0,4V. On a la réaction de réduction (1) avec la formation de l'eau oxygénée.



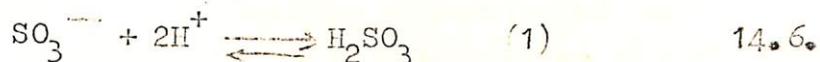
La deuxième vague commence à partir de - 0,40V jusqu'à - 0,80V. On a la réaction (2) de la réduction avec la formation de l'eau :



C'est pourquoi en polarographie il faut éliminer l'oxygène dissous dans la solution. Pour cela en solutions acides on effectue le barbotage des gaz inertes comme : N_2 , H_2 , CO_2 . C'est-à-dire il faut remplacer l'oxygène dissous par l'autre gaz, qui ne se réduit pas lui même aux potentiels considérés. Dans les solutions neutres et basiques on préfère ajouter Na_2SO_3 , qui s'oxyde par l'oxygène dissous :



On ne peut pas utiliser, Na_2SO_3 dans les solutions acides, puisqu'on la formation de l'acide H_2SO_3 , qui n'étant pas stable se décompose en formant SO_2 . Le gaz SO_2 est capable de se réduire sur l'électrode. Donc on a les réactions :



Le gaz CO_2 est utilisé seulement un milieu acide. Parfois on utilise le fer métallique réduit en milieu acide en absence de cuivre et d'antimoine.

Mais, si l'oxygène est enlevé et en solution analysée il n'y a aucune impureté, une certaine augmentation de courant faible est observée sur le palier „AB". Cela est due avec manifestation „de courant du chargement". - on le courant condensateur.

Des que l'on branche le circuit, en ce moment en solution est observé le mouvement de va-et-vient, des ions même s'il n'ya aucune réaction sur l'électrode (par exemple il n'ya pas de réduction sur la cathode); on premier moment le courant parcourt grâce à la formation de double couche électrique (les ions de la solution ne sont pas capables de se déchargée sur l'électrode, mais ils peuvent neutraliser cette charge grâce à la formation de double couche électrique.

Si l'électrode est ordinaire et possède une surface constante, qui ne varie pas le courant parcourt au premier temps et puis par quand la double couche électrique est formé le courant ne parcourt plus. La surface de l'électrode à goutte de mercure est renouvelée continuellement. Le goutte de mercure est grandie jusqu'à sa dimension déterminée selon les caractéristiques du capillaire. Donc pour la création de double couche électrique a lieu toujours le mouvement des ions en solution.

Le courant circule toujours. On appelle cet courant le courant de condensateur. La valeur du courant de condensateur dépend de la dimension des gouttes à mercure, de la vitesse d'écoulement des gouttes à mercure, du potentiel de l'électrode (avec augmentation de la tension appliquée le courant de condensateur croit aussi).

L'existence du courant de condensateur limite la sensibilité de l'analyse polarographique. Les meilleures concentrations au cours de l'analyse polarographique sont de l'ordre 10^{-3} - 10^{-5} g/l.

Le palier BC c'est la partie de la courbe polarographique qui obéit à la loi d'Ohm :

$$J = \frac{V - (E_a - E_c)}{R} \quad 17.5.$$

Puisque la résistance R d'habitude n'est pas grande. Les changements extrêmement faibles de la tension appliquée conduisent à l'augmentation brusque du courant dans cette partie de la courbe polarographique. Plus R est petite, plus le courant augmente brusquement.

La partie C - D c'est le courant limité diffusif. Les valeurs du courant limité de diffusion sont déterminées par l'équation d'Ilkovic (en première approximation), proposée en 1935:

$$J_{\text{limité diffu.}} = 607 n. D^{1/2} m^{1/3} t^{1/3} C. / J = / \mu A / \quad 18.6.$$

où n - nombre d'électrons échangés;

m - vitesse d'écoulement du mercure (mg/s);

t - temps de formation d'une goutte (s);

D - constante de diffusion (cm²/s);

C - concentration de la substance électrolysée (mM).

Le produit $m^{1/3} t^{1/3}$ s'appelle la caractéristique du capillaire.

Donc, le courant mesuré dépend de la dimension de la goutte à mercure.

L'équation d'ILKOVIC est à la base du dosage quantitative en polarographie

si on utilise le même capillaire, puisque : $J_{\text{limité, diff}} = KC$ 19.6.

Mais à regret l'équation d'ILKOVIC n'est pas utilisée pour la détermination des concentrations des substances électrolysées, puisqu'il va le coefficient de diffusion "D". Le coefficient de diffusion pour les solutions diluées ne contenant pas des impuretés est déterminées dans plusieurs cas. Mais en polarographie on utilise les fonds, qui sont les électrolytes indifférents. En présence des sels étrangers le coefficient de diffusion varie fortement et cette variation dépend de la concentration et la composition du fond.

4 Analyse quantitative

C'est pourquoi l'analyse polarographique est utilisée souvent pour la détermination du coefficient de diffusion des ions lors de la recherche scientifique. Pour le dosage quantitative on utilise en polarographie la méthode de la courbe d'étalonnage.

On prépare une suite de solutions avec les concentrations C_1, C_2 et C_3 , qui sont différentes. On mesure la hauteur de la vague polarographique pour chaque concentration - h_1, h_2 et h_3 comme suit :

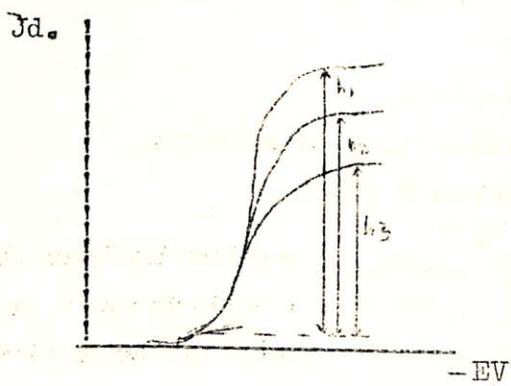


Figure. 67.

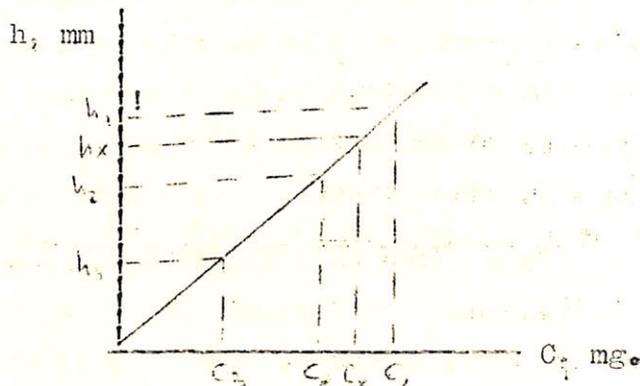


Figure. 68.

On trace le graphique d'étalonnage (figure. 67.) et ensuite en mesurant la hauteur de la vague polarographique de solution à analyser, on trouve la concentration d'après le graphique (voir figure. 68.).

47. LA METHODE STANDART.

D'après cette méthode on prépare une solution étalon, puis on mesure la hauteur de la vague polarographique de cet étalon et la hauteur de la vague de la solution inconnue. Il s'établit la proportion :

$$\frac{C_x}{C_{ét}} = \frac{h_x}{h_{ét}} \quad 20.6.$$

De là, il n'est pas difficile de trouver la concentration cherchée en ion à déterminer de la solution à étudier :

$$C_x = C_{ét} \cdot \frac{h_x}{h_{ét}} \quad 21.6.$$

48. LA METHODE D'ADDITION.

D'après cette méthode tout d'abord on détermine la hauteur de la vague polarographique de la solution à étudier, puis on y ajoute une solution dont la concentration est bien connue.

Après cela on mesure la hauteur de la vagne polarographique de nouveau et ensuite on compose la relation suivante :

$$1) \frac{C_x}{C_{ét}} = \frac{h_x}{h_{ét}} \quad 22.6. \quad 2) C_x = \frac{C_{ét} \cdot h_x}{h_{ét}} \quad 23.6.$$

$$3) h_{ét} = h_{total} - h_x. 24.6. \quad 4) C_{ét} = \frac{C_{ét} \cdot V_{ét}}{V_{ét}} \quad 25.6.$$

où h_x - là hauteur du palier de la solution à étudier.

$h_{ét}$ - la hauteur de la solution standart

C_x - la concentration de la solution à étudier.

$C_{ét}$ - la concentration de la solution d'étalon dans le mélange.

$C'_{ét}$ - la concentration initiale de la solution d'étalon.

5. Analyse qualitative. Potentiel de demi-vagne

Mais, pour la réalisation correcte de l'analyse polarographique il est indispensable d'être sûr que la vagne de la réduction correspond à la réduction d'ion à doser. Pour cela il est nécessaire d'avoir une caractéristique qualitative, qu'elle pourrait d'identifier et soit constante.

On sait que le potentiel standart E_0 est une caractéristique spécifique électrochimique en potentiométrie. Nous ne pouvons pas l'utiliser dans la polarographie, puisque l'électrode se trouve sous le courant.

En polarographie on utilise comme la valeur caractéristique - la valeur du potentiel de demi-vagne, qui est la valeur du potentiel, quand $J = 1/2 J_{limité}$ de diffusion. Dans l'équation de NERNST :

$$E = E_0 + \frac{0,059}{v_l} \lg \frac{[Me^{+n}]}{[Me(Hg)]} \quad 26.6.$$

nous ne pouvons négliger la valeur du dénominateur sous le logarithme, puisque l'analgame d'un métal n'est pas une électrode solide. C'est une solution d'un métal dans l'autre.

$$J_{lim.diff.} = K_1 \cdot C_{Me^{+n}} \quad 27.6. \quad (\text{tout les ions se dirigent et se reduissent}).$$

J - l'intensité de courant dans n'importe quel point de la partie BC

$$(\text{voir fig.}) \text{ est égal à } K_1 (C_{Me^{+n}} - C^{\circ}_{Me^{+n}}) \quad J = K_1 (C_{Me^{+n}} - C^{\circ}_{Me^{+n}}) \quad 28.6.$$

où $C^{\circ}_{Me^{+n}}$ - c'est la concentration d'ions du métal à la surface de l'électrode.

$$D'où $J = K_1 C_{Me^{+n}} - K_1 C^{\circ}_{Me^{+n}} = J_{lim.diff.} - K_1 C^{\circ}_{Me^{+n}}$$$

$$\text{ensuite : } C^{\circ}_{Me^{+n}} = \frac{J_{lim.diff.} - J}{K_1} \quad 29.6.$$

D'autre part $J = K_2 C_{Me}(Hg)$ 30.6. puisque la concentration des atomes du métal dans mercure est déterminée par le courant de la réduction des ions correspondant; d'où $C_{Me}(Hg) = \frac{J}{K_2}$ 31.6.

En remplaçant dans l'équation de NERNST on obtient l'équation de la vague polarographique (32.6)

$$E = E_0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{K_1}{\frac{J_{limit.diff} - J}{K_2}} = E_0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{J_{limit.diff} - J}{J} \frac{K_2}{K_1}$$

$$E = E_0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{K_2}{K_1} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{J_{limit.diff} - J}{J}; 32.6$$

Si $J = \frac{1}{2} J_{limit.diff}$, le rapport sous logarithme sera égal à 1 et

$$E = E_0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{K_2}{K_1} = E_{1/2} 33.6$$

est une valeur constante, qui ne dépend pas des concentrations d'ions déterminées. Elle dépend seulement de la nature des ions considérés. Or, des frontières de la réduction de chaque ion peuvent être déterminées exactement, si on savait les valeurs des potentiels de demi-vague. Si nous avons.

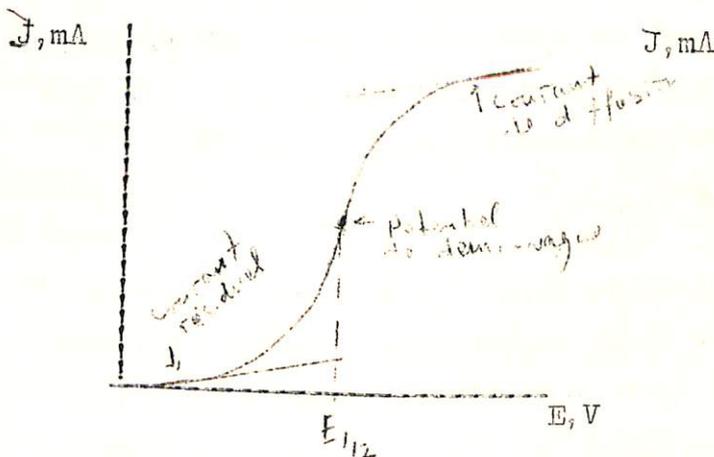


Figure. 69.

Polarogramme d'une solution ne contenant qu'un seul cation.

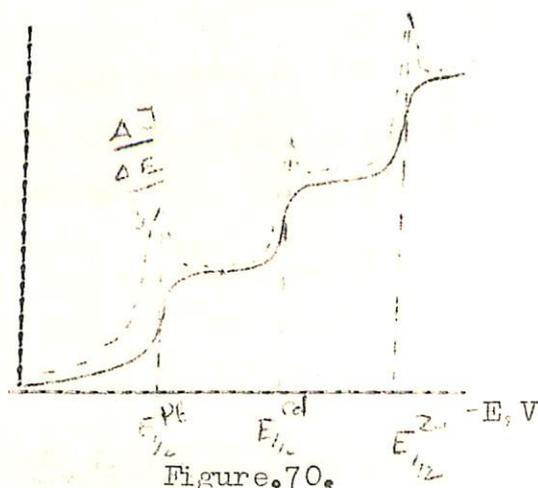


Figure. 70.

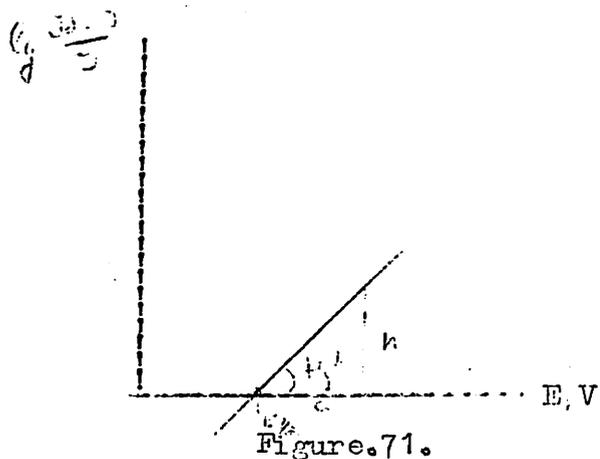
Polarogramme d'une solution contenant un mélange de cations.

— classique.

- - - différentiel.

Une solution qui ne contient qu'un seul cation (figure. 69.) elle est caractérisée par un polarogramme et une valeur du potentiel de demi-vague, mais si on solution il ya un mélange de cations, on obtient une suite de polarogramme,

et des potentiels de demi-vagues (figure. 70.). On trouve la valeur du potentiel de demi-vague partant d'un graphique comme suit (figure.71.) :



où $\text{tg } \alpha = \frac{h}{a} = \frac{0,059}{n} \cdot 34,6$, d'où on peut trouver le nombre d'électrons, participants à la réaction.

L'équation de la vague polarographique est une équation de droite, qui coupe l'abscisse au point du potentiel de demi-vague. En introduisant en solution certaines substances formant des complexes le potentiel de demi-vague est

déplacé vers les valeurs négatives grâce à la formation de complexes par le fait qu'il est nécessaire de dépenser une énergie supplémentaire pour la destruction du complexe lui même.

Plus le complexe est stable, plus fortement est déplacé le potentiel de demi-vague vers les valeurs négatives. Donc, le potentiel de demi-vague dépend de la composition du fond.

Par exemple le potentiel de demi-vague de zinc $(\text{Zn}^{+2})E_{1/2}^{\text{Zn}} = -0,3\text{V}$ par rapport à l'électrode au calomel. En milieu ammoniacal il devient égal à $-1,4\text{V}$ $(E_{1/2}^{\text{Zn}(\text{NH}_3)_6^{+2}} = -1,4\text{V}$ par rapport à l'électrode au calomel).

Des que le Cadmium existe à l'état d'ion Cd^{+2} son potentiel de demi-vague $E_{1/2}^{\text{Cd}^{+2}} = -0,5\text{V}$ et en milieu ammoniacal il est égal à $-0,8\text{V}$.

$$(E_{1/2}^{\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{+2}} = -0,8\text{V}).$$

Or, la connaissance de la valeur du potentiel de demi-vague permet de réaliser une analyse qualitative et c'est le potentiel qui est sert pour l'identification de tel ou tel cation dans la solution.

LES CHANGEMENTS DE L'ALLURE DES COURBES POLAROGRAPHIQUES.

Parfois lors de l'électrolyse on obtient au lieu de la vague polarographique les polarogrammes avec des maximums on distingue deux types des maximums (voir figure.72. et 73).

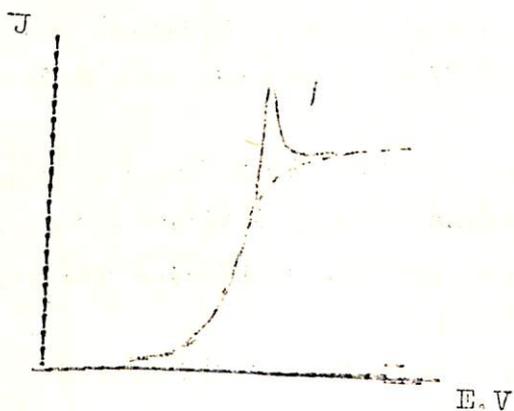


Figure.72.

Maximum de la première espèce

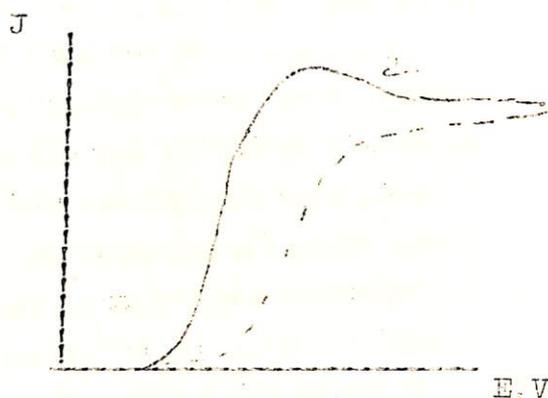


Figure.73.

Maximum de la deuxième espèce.

Les maximums de la première espèce sont provoqués pour l'agitation lors de la formation d'une goutte à mercure, à cause de la quelle les ions commencent à se fournir vers l'électrode.

Les maximums de la deuxième espèce sont provoqués par l'agitation de la goutte de mercure tourbute lors de l'écoulement du même du capillaire :

On peut éliminer les maximums de la première et la deuxième espèces par l'addition à la solution à analyser des corps tensioactifs comme gélatine, agaz-agaz, phénolphtaléine etc.... qui sont les substances organiques avec les molécules les grandes, qui s'adsorbent sur la surface de l'électrode dimiment l'agitation de l'électrolyte et éliminent les maximums sur les courbes polarographiques. Mais il ne faut pas en ajouter beaucoup, puisque la viscosité de la solution peut croître, par conséquent le coefficient de diffusion d'ions „D" décroît et la hauteur de la vague polarographique diminue considérablement. Il suffit d'ajouter quelques gouttes de gélatine à 1% pour 100ml de la solution à étudier.

En réalisant l'analyse polarographique, il faut nécessairement respecter les conditions suivantes.

1. La solution à doser ne doit pas entrer en réaction chimique avec le mercure.
2. Les ions doivent être fournis à l'électrode grâce à la force de diffusion. La migration électrique et l'agitation mécanique doivent être éliminées.
3. L'oxygène dissous dans la solution à étudier doit être éliminer par barbotage d'azote ou d'hydrogène durant 10 à 20 minutes (ou par d'autres procédés).

4. Le tube capillaire doit être plongé dans la solution et la **vitesse de l'écoulement des gouttes de mercure doit être choisie préalablement valable.**
5. Afin d'éviter la coïncidence de potentiels de deux ou plus de deux cations, il est indispensable de modifier à bon escient le PH de la solution ou d'y ajouter des substances fixants deux des complexes certaines ions.
6. Afin d'éliminer l'influence du champ électrique existant dans la solution, on y ajoute un électrolyte concentrée contenant un cation à haut potentiel de réduction (habituellement, c'est une solution de sel d'un métal alcalino-terreux).
7. Pour obtenir les résultats les plus exacts possible et les plus reproductibles, il est nécessaire de respecter strictement l'identité des conditions aussi bien dans la préparation chimique des solutions à analyser et des solution étalons qu'au cours de l'application de la polarographie elle-même (prélèvement de volumes identiques des deux solutions, températures identiques, vitesses identiques de chute de gouttes de mercure etc....).

LES AVANTAGES ET LES INCOVENIENTS DE L'ANALYSE POLAROGRAPHIQUES.

La méthode polarographique est de plus en plus largement utilisée dans l'analyse pratique. Cette méthode est caractérisée par une suite des avantages suivantes :

1. Haute sensibilité, qui permet de déterminer des quantités extrêmement faible de la substance à étudier, par exemple 0,01% de Zinc.
2. On peut dosier simultanément qualitativement et quantitativement dans la même solution plusieurs éléments sans les séparations chimiques préalables.
3. Possibilité d'opérer par la même solution plusieurs fois afin d'avoir la bonne reproductibilité puisque la dépense constante de à chaque électrolyse est extrêmement réduite, 10⁻³ mg.

4. La méthode se prête aux dosages automatiques.

5. La précision de l'analyse polarographique est de l'ordre de 2 - 3% pour des concentrations 10^{-3} à 10^{-4} M et 5 - 10% pour 10^{-5} M.

Les inconvénients sont dictés par l'intervention du courant résiduel à partir des concentrations 10^{-5} - 10^{-5} M. La polarographie est limitée par l'intervalle des potentiels du fonctionnement de l'électrode à goutte de mercure : + 0,4 jusqu'à - 1,2V au milieu acide et - 0,2 jusqu'à - 2,0V en milieu alcalin par rapport à l'électrode au calomel, dont le potentiel est égal à + 0,25V.

D'où impossibilité de dosages des métaux nobles et des ions oxydants. Impossibilité de dosages des éléments électro-négatifs en petites quantités en présence des éléments positifs en quantités grandes.

Impossibilité de dosages des substances non électroactifs comme : Ba^{+2} , Ca^{+2} , SO_4^{-2} etc...)

VII. AMPÉROMÉTRIE.

1. Principe de la méthode

Comme son nom l'indique, cette méthode utilise la détermination des intensités de courant d'électrolyse et a été découverte en 1907. L'ampéromètre est un cas particulier de la polarographie. Si en polarographie pour les dosages on utilise la dépendance de l'intensité de courant limité en fonction de la tension imposée, dans le cas de l'ampérométrie on considère la dépendance entre l'intensité du courant de diffusion et le volume de la solution titrante (voir figure 1.2).

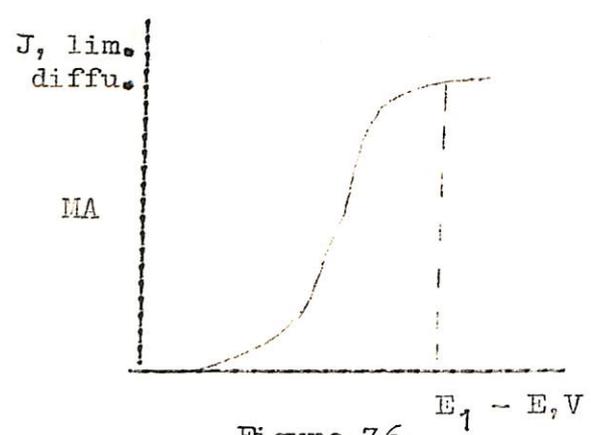


Figure.76. courbe polarographique.

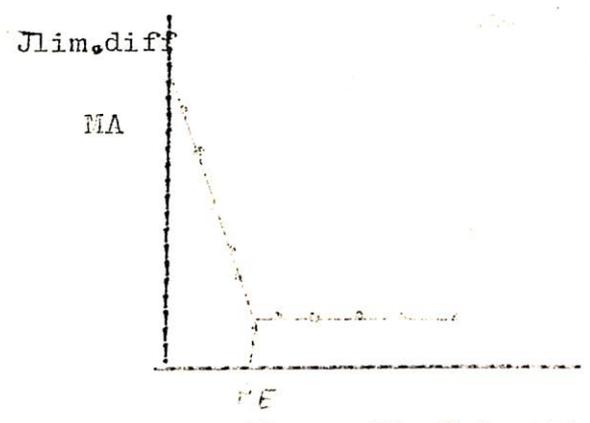


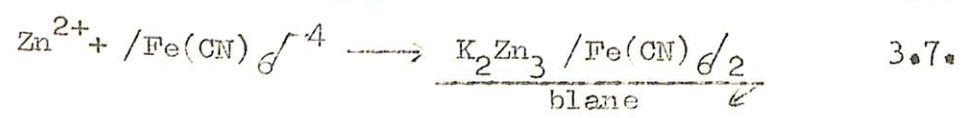
Figure.77. V du titrant, courbe ampérométrique ml.

Dans les titrages ampérométriques on suit l'intensité au cours d'une réaction, $J_{diff} = f(C)$ 1.7.

Pour réaliser la détermination ampérométrique on peut utiliser le même schéma électrique qui a été utilisé au cours de la polarographie. IL y a une particularité qu'en lieu de l'électrode indicatrice à goutte de mercure on utilisent le plus souvent une électrode de platine tournante.

Donc, pour effectuer un dosage quantitative par ampérométrie on fait passer une électrolyse à potentiel préalablement choisi, qui correspond au courant limité de diffusion (E_1) (voir figure 1) et on suit les variations de l'intensité de courant limité au cours d'une réaction, par exemple la réduction du zinc, on le détermine par l'addition de $K_4Fe(CN)_6$, dont la concentration est connue.

On a deux réactions :



- (1) - c'est la réaction indicatrice électrochimique ;
- (2) - c'est la réaction chimique en solution.

Au fur et à mesure de l'addition de chaque nouvelle portion de $K_4/Fe(CN)_6$ on mesure les valeurs du courant de diffusion : (voir les figures.78 et 79).

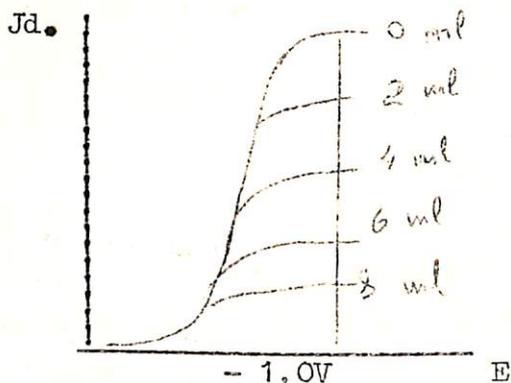


Figure.78.

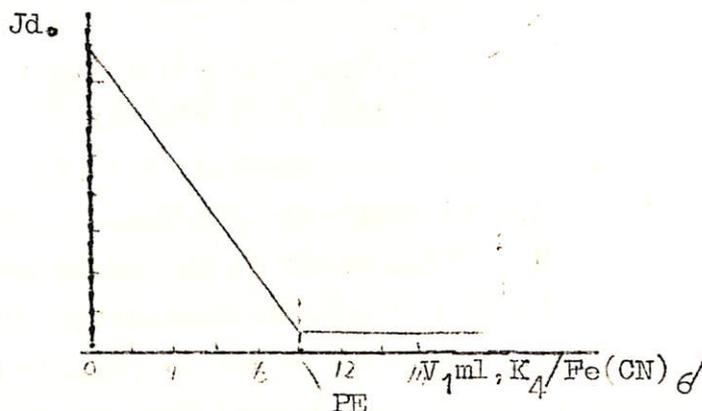


Figure.79.

Pour la mesure de la hauteur de la vague polarographique il ne faut pas à chaque fois obtenir le polarogramme (figure.75.). Il suffit d'établir un potentiel (- 1,0V pour le dosage de zinc) préalablement choisi et suivre le décroissement de courant limité au fur et à mesure d'addition de $K_4/Fe(CN)_6/2$ (figure.76.), ce qui permet de trouver le point équivalent au cours de titrage. Dans le cas considéré au fur et à mesure de l'addition de $K_4/Fe(CN)_6/2$ la quantité de Zn^{+2} libre diminue et le courant de diffusion limité de diffusion contrôlé décroît aussi (figure.76.) jusqu'au point équivalent. Après le point équivalent le courant mesuré ne varie plus.

Pour le titrage ampérométrique peuvent être utilisés n'importe quelles réactions chimiques d'oxydo-réduction, de précipitation, de formation d'un complexe etc...

Pour l'utilisation de n'importe quelle réaction en ampérométrie il est nécessaire que l'une des substances participant à la réaction soit capable de se réduire ou de s'oxyder à l'électrode indicatrice. La grandeur du courant de diffusion doit être proportionnelle aux concentrations des substances électrolysées d'après :

$$J_d = KC \quad 4.7.$$

où K - la constante dépendant de la nature de l'électrode indicatrice.

Lorsqu'on utilise l'électrode à goutte de mercure la constante K est déterminée par l'équation d'ILKOVIC :

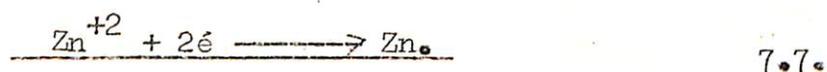
$$K = 0,627 n F D^{1/2} \omega^{1/3} \nu^{1/6} \quad 5.7.$$

Mais habituellement on préfère utiliser les électrodes solides, platine par exemple. La constante de cette électrode est exprimée par l'équation :

$$K = \frac{S \cdot nDF}{\delta} \quad 6.7.$$

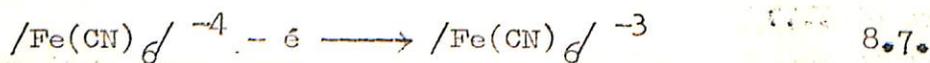
- où
- S - la surface de l'électrode;
- n - le nombre d'électrons;
- D - le coefficient de diffusion des ions;
- F - le nombre de FARADAY;
- δ - l'épaisseur de la couche de diffusion.

Le choix de l'électrode indicatrice dépend de la valeur du potentiel auquel, est capable de s'oxyder ou se réduire l'ion participant à la réaction chimique au cours de titrage. Pour trouver exactement le point équivalent. Par exemple au cours de dosage de zinc par $K_4Fe(CN)_6$ on peut utiliser à titre de réaction indicatrice la réaction de réduction de zinc :



Cette réaction se passe en milieu acide au potentiel de demi-vague égal à -0,8V, on atteint le courant de diffusion au potentiel égal à -1,0V). C'est lorsqu'il faut prendre à titre d'électrode indicatrice l'électrode à goutte de mercure.

Mais, si en solution sont présents des ions Tl^+ qui ont la même valeur du courant de réduction, il vaut mieux doser le zinc selon la réaction indicatrice d'oxydation de l'excès du titrant :



Cette réaction se passe au potentiel égal à +1,0V, auquel les ions Tl^+ , Zn^{+2} ne se réduisent pas. Cela veut dire qu'au début du titrage le courant ne varie pas jusqu'au point équivalent et croît rapidement après le point équivalent selon la réaction (VII - 8) d'oxydation du titrant.

C'est clair qu'il faut préférer dans ce cas l'électrode de platine comme électrode indicatrice. Le potentiel choisi de l'électrode indicatrice doit être de 0,2V plus négative pour les réactions de réduction et de 0,2V plus positive pour les réactions d'oxydation pour que le régime du courant de diffusion soit assuré.

Or le titrage ampérométrique consiste à suivre l'intensité du courant de diffusion au cours d'une réaction (volumétrie ou coulométrie). En réalisant le titrage ampérométrique il faut respecter toutes les conditions qu'en polarographie : l'addition de l'électrolyte indifférent, l'élimination d'oxygène de la solution, si on travaille aux potentiels négatifs :

2. LES TYPES DE COURBES DU TITRAGE AMPÉROMÉTRIQUE.

Si à titre est pris la réaction d'oxydation ou de réduction d'ion titré et à condition que l'ion titrant ne réagit pas avec l'électrode on a l'allure des courbes comme suit :

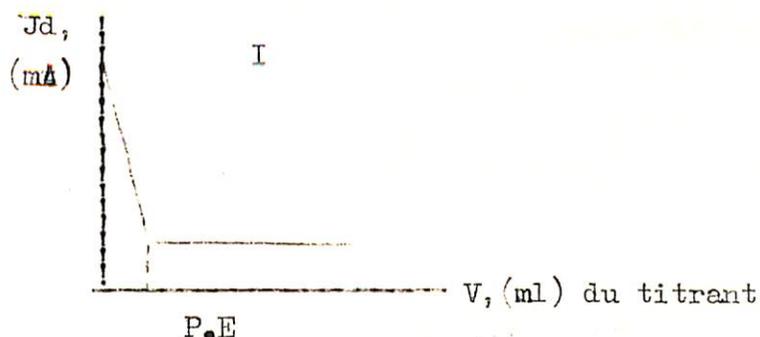
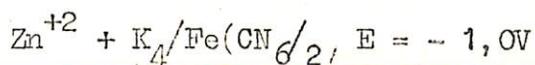


Figure 77.

Puisqu'au commencement du titrage il ya la substance indicatrice, le courant décroît jusqu'au minimum au point équivalent et reste constant ultérieurement.



Si, au contraire, à titre d'indicateur est prise la réaction d'oxydation ou de réduction d'ion titrant, tandis que l'ion titré est indifférent on a la forme des courbes suivantes (figure.80.).

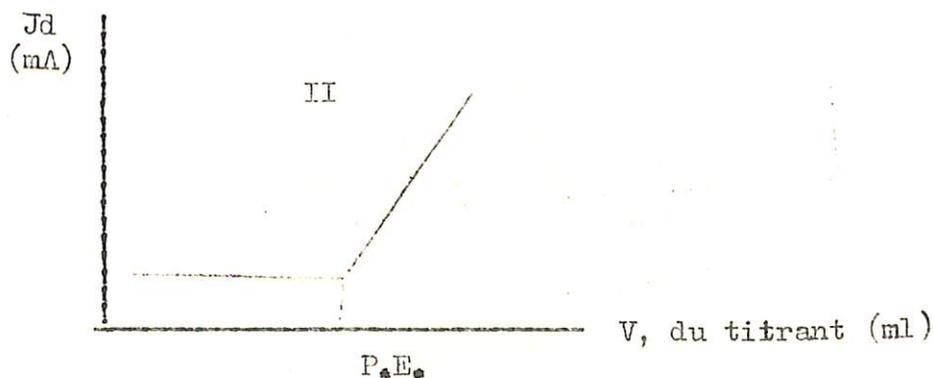
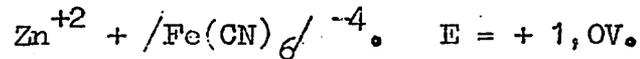
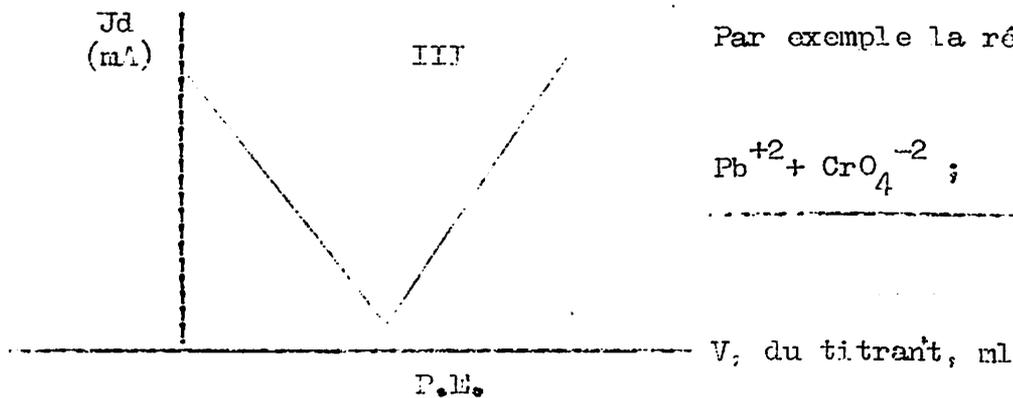


Figure.80.

Puisqu'au commencement du titrage il n'y a pas des ions réagissant avec l'électrode indicatrice. Ils apparaissent après le point équivalent et assurent l'augmentation du courant de diffusion.



s'il ya la possibilité on conseille de préférer le cas dernier pour le titrage. Si sur l'électrode aux conditions données sont oxydées on sont réduites (tous les deux) l'ion titré et l'ion titrant on a l'allure des courbes comme ci-dessous (figure 79).



Par exemple la réaction :

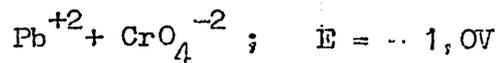
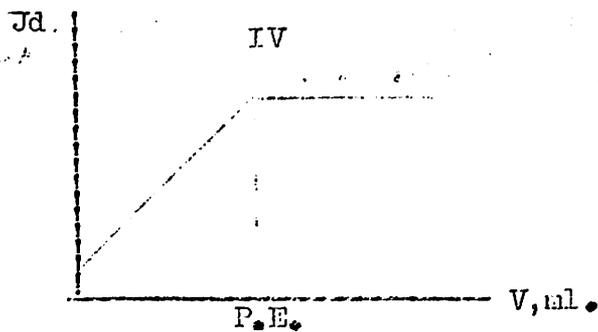


Figure.81.

Dans ce cas la position du point équivalent est trouvée plus précisément.

Si l'ion titrant et l'ion titré ne réagissent pas avec l'électrode indicatrice, mais le produit de leur réaction réagit avec électrode indicatrice on a l'allure des courbes comme sur la figure qui suit



Par exemple la réduction d'iode moléculaire sur l'électrode de platine au potentiel + 0,2V.

Au cours de la réaction d'oxydo-réduction :

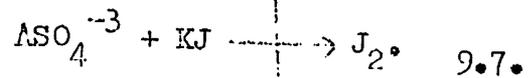


Figure.82.

Or, on voit qu'en fonction des conditions choisies : le potentiel de l'électrode et la nature de l'électrode les courbes de titrages ampérométriques peuvent être différentes.

3 TITRAGE AMPEROMETRIQUES AVEC DEUX ELECTRODES INDICATRICES.

Dans les cas précédent l'électrolyse était effectuée entre une électrode indicatrice et une électrode de référence. Le potentiel de l'électrode de référence restait constant quelque soit le courant; donc en imposant une différence du potentiel entre les deux électrodes, l'électrode indicatrice était portée à un potentiel sensiblement constant.

On plonge les deux électrodes respectivement dans la solution et on impose une différence de potentiel ΔE entre elles à ces deux électrodes correspondent des courbes $I = f(E)$ qui dépendent de la nature et de la surface de chacune.

A l'aide de ces courbes on peut prévoir les variations de l'intensité de diffusion au cours du titrage.

3 1 TITRAGE DE Fe^{2+} PAR $K_2Cr_2O_7$ (ELECTRODE F₂).

Soit le dosage de Fe^{2+} qui se fait par le dichromate en présence d'un excès de Fe^{3+} . Si on applique entre les deux électrodes indicatrices une différence de potentiel ΔE la courbe du dosage est représentée sur la figure.

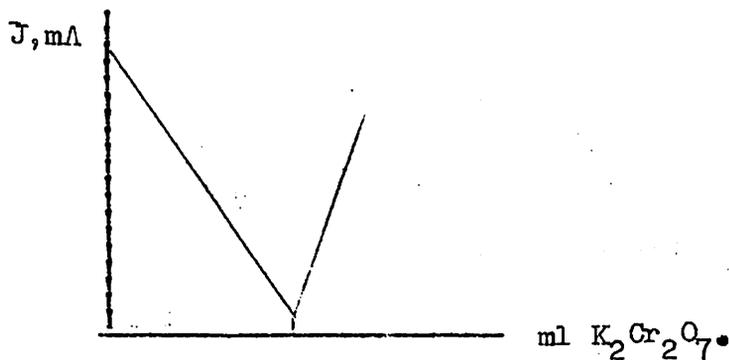


Figure.83.

Avant le point équivalent on a sur l'anode l'oxydation de Fe^{2+} et sur la cathode - la réduction de Fe^{3+} , l'intensité diminue au fur et à mesure que la concentration de Fe^{2+} décroît. Après le point équivalent sur l'anode on a l'oxydation de l'eau et sur la cathode, - la réduction du dichromate et on se trouve sur le palier de diffusion de ce dernier. Alors, l'intensité croît avec la concentration du dichromate ajoutée.

Si on réalise le même dosage à partir d'une solution de Fe^{2+} pure, avant le point équivalent l'intensité croît d'abord avec l'apparition de Fe^{3+} et passe par un maximum quand on a $K Fe^{3+}/[Fe^{3+}] = K Fe^{2+}/[Fe^{2+}]$ et décroît avec la disparition de Fe^{2+} .

Après le point équivalent l'intensité croît avec la concentration du dichromate :



et selon réaction onage (fig.84.)

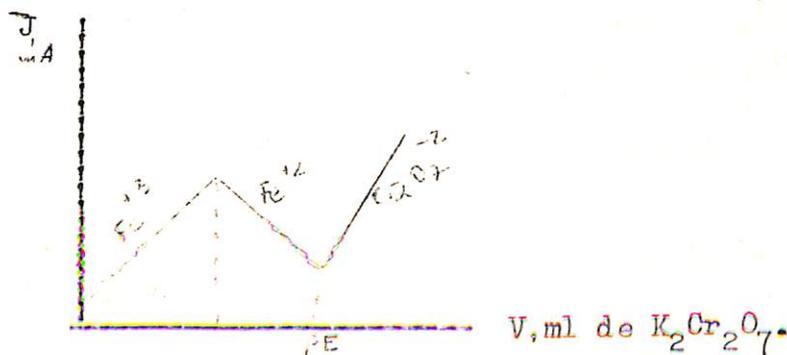


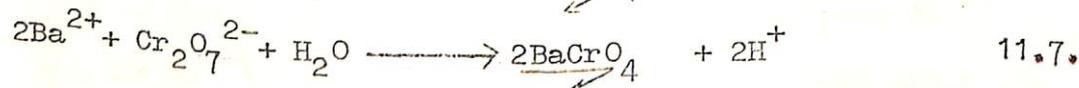
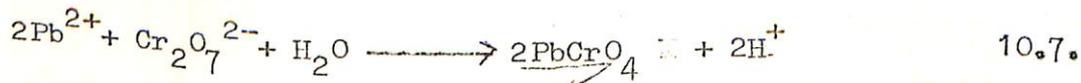
Figure.84.

TITRAGE SUCCESSIF.

4. TITRAGE SUCCESSIF

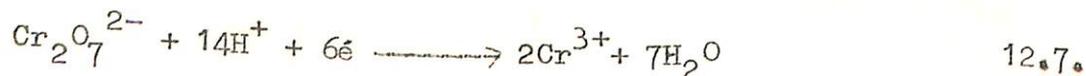
Il est possible de doser le plomb et le baryum dans un mélange de leurs sels. Le titrage de Pb et B se fait par le dichromate.

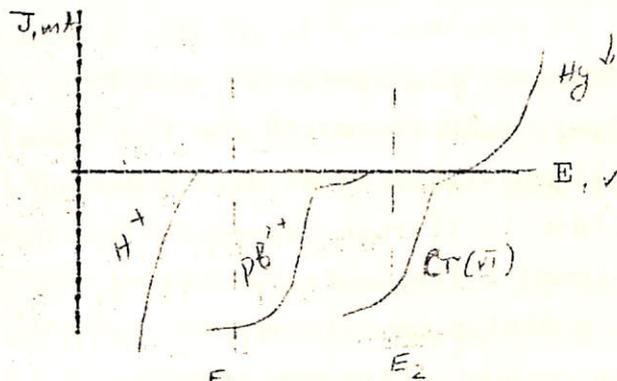
Réactions de dosage :



La réaction (10.7) a lieu d'abord seul, puis on à la fois les deux réactions; finalement on n'a plus que la réaction (11.7), qui est non-quantitative le baryum n'est pas électroactif, c'est-à-dire il ne s'oxyde ni se réduit.

Si on se trouve au potentiel E_2 (figure.83.) on a seulement la réaction indicatrice (12.7) après le point équivalent.





La courbe de dosage est représentée sur la figure.85.

Figure.85.

Si le potentiel de l'électrode indicatrice est fixé au potentiel E_1 (fig.83.) on a la réaction indicatrice possible :

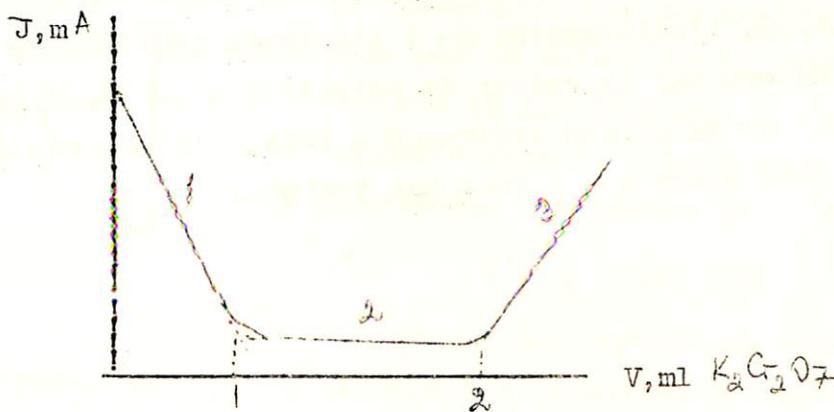


Figure.86.



13.7.

il n'y a aucun corps électroactif, donc aucun courant. Après le deuxième point équivalent, la réaction indicatrice est la réduction du dichromate. (3). Il faut remarquer que la réaction (2) commence avant que la réaction (1) ne soit tout a fait terminée, par ailleurs, la seconde réaction n'est pas quantitative. Mais en prolongeant les segments des droites on atteint les points équivalents théoriques.

5. AVANTAGES ET INCOVENIENTS DE LA METHODE.

Les réactions chimiques utilisées peuvent ne pas être totalement quantitatives. La sensibilité de l'ordre 10^{-5} mol/l, permet de doser des substances qui ne réagissent pas à l'électrodes,

telles que Ba^{2+} , SO_4^{2-} . On peut réaliser cette méthode d'analyse en présence d'excès d'un électrolyte étranger très rapide et peut être utilisée pour les réactions de précipitation; de la formation des complexes; les réactions d'oxydo-réduction. L'appareillage utilisé peut être beaucoup plus simple qu'en polarographie. On réalise le titrage ampérométrique dans le domaine positif du potentiel en utilisant l'électrode de platine, le contrôle des conditions opératoires (t^0 , condition de diffusion) n'est plus nécessaire.

Comme inconvénients on peut citer que la présence des substances facilement réductibles dans le milieu peut gêner le dosage principal, parce que leur courant de diffusion s'additionnent à celui de la substance à doser.

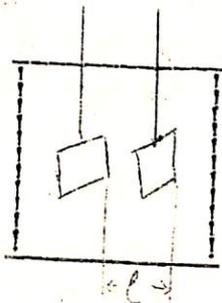
Dans un milieu complexe la comprécipitation de plusieurs corps peut entraîner des erreurs, parce que les réactions employées sont des réactions de précipitation. L'utilisation de l'électrode indicatrice en platine est limitée au milieu acide par la valeur de potentiel à "0" Volt, au milieu basique -- 0,8 Volt et au milieu neutre-- 0,4 Volt. L'électrode de mercure qui peut être utilisée jusqu'à -- 2 Volt est toxique.

VIII. CONDUCTOMETRIE ET TITRAGE CONDUCTOMETRIQUE.

1 Principe

La conductance d'une solution est liée linéairement aux concentrations des ions en solution. La conductometrie est une méthode d'analyse basée sur la relation existant entre la résistance d'une solution et la concentration de cette solution.

La conductometrie, on mesure de la conductance, permet donc en principe d'atteindre les concentrations. N'importe quelle solution, conduisant le courant électrique possède une résistance déterminée. Considérons une cellule électrochimique, qui contient une solution, dont la résistance est inconnue. Soit ent deux électrodes de platine plongées dans une cellule (en verre) (figure.85.).



Le comportement d'une cellule peut être caractérisé par la valeur de la résistance : $R = \frac{E}{J} \quad 1.8.$
D'après la loi d'Ohme.

La différence de potentiel entre les deux électrodes est donnée par l'équation suivante :

$$V = E_A - E_C + JR \quad 2.8.$$

V - dépend des phénomènes aux électrodes et du transport d'électricité dans la solution.

Figure.85.

On peut se placer dans des conditions ou la résistance d'une solution ne dépend que du transfert d'électricité et la loi d'Ohme est suivie. Ceci est obtenu en appliquant la tension V - alternatif de fréquence 10^3 cycle par seconde et en utilisant des électrode de platine platiné.

Dans le plupart des cas, le transfert d'électricité n'est plus alors dû la migration des ions. Donc, en mesurant les variations de la conductance d'une solution au cours d'un titrage on peut atteindre des concentrations des ions en solution.

Considérons certaines nations générales de la conductometrie. On sait que la résistance de la solution est déterminée par l'équation suivante:

$$R = \rho \frac{l}{S} \quad 3.8 \quad \text{où}$$

R - la résistance et on l'exprime en „Ohm“.

l - la distance entre les deux électrodes et on l'exprime en „cm“.

S - la surface d'une électrode, elle s'exprime en „cm²“.

ρ - "rho" - c'est un coefficient de proportionalité, et on l'exprime en "Ohm.cm"

On appelle parfois "rho" - la résistance spécifique ou la résistivité d'un cylindre de substance de 1cm de longueur et de 1cm² de section.

Si $l = 1\text{cm}$, $S = 1\text{cm}^2$, on a $\boxed{\rho = R}$ voici le sens physique de la résistivité spécifique.

Dans la pratique on utilise la conductibilité spécifique H - "kappa" au lieu de la résistance spécifique.

$$\boxed{H = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{R}} \quad \text{à condition que} \quad l = S = 1. \quad 4.8.$$

Alors H - "kappa" - la conductivité spécifique, est l'inverse de la résistivité et on l'exprime en "Ohm⁻¹cm⁻¹". Donc, la conductance est l'inverse de la résistance et on l'exprime en "Ohm⁻¹".

La détermination de H - conductivité spécifique ou la conductivité spécifique correspond à la conductivité d'une solution ayant le volume égal à 1cm³ et qui se trouve entre les deux électrodes, dont la surface est égale à 1cm² et la distance entre elles égale à 1 cm.

En la chimie physique et en électrochimie a été introduit la notion de la conductivité équivalente où on détermine la conductance des électrodes, l'apportant par rapport au nombre de gramme-équivalent d'une substance dissoute C , la conductivité équivalent s'exprime par l'équation suivante :

$$\boxed{\lambda = \frac{\chi \cdot 1000}{C} = H \cdot V} \quad 5.8. \text{ on } C - \text{ la concentration}$$

de la solution en gr-éq/l; $\frac{1000}{C} = V$ - la dilution.

λ - "lambda" - la conductivité équivalent, on l'exprime en /Ohm⁻¹.cm²/gr-éq/.

$$\boxed{\chi = \frac{C \lambda}{1000}} \quad 6.8.$$

la détermination de λ - conductivité équivalent. On la conductivité équivalent correspond à la conductivité d'une solution qui se trouve entre deux électrodes parallèles la, distance entre elles étant de 1 cm et cette solution contient 1 gramme-équivalent de substance dissoute.

Dans la pratique on utilise le plus souvent la conductivité équivalente. Puisque les vitesses du déplacement absolue des ions en solution sont très petites on applique des valeurs correspondant appelées à la mobilité des ions.

Dans ce cas la conductivité d'une solution conduisant l'électricité peut être exprimée par l'équation suivante :

$$\lambda = \sum c_i \lambda_i \quad 7.8.$$

où c_i - la concentration d'ion „i” en gr-ég/l

λ_i - la mobilité d'ion „i” et elle caractérise la vitesse des ions et dépend de la nature de la température et du solvant.

On trouve les valeurs de la mobilité dans le guide. En utilisant les équations précédentes on a :

$$\rho = \frac{1}{R} \quad (l = S = 1) = \frac{\sum c_i \lambda_i}{1000} \quad 8.8. \text{ (pour les mélanges d'électrolytés).}$$

Cette équation nous montre que la résistance d'une solution est liée linéairement à la concentration des ions par solution. La conductométrie permet donc, en principe, de mesurer les concentrations. Dans le cas le plus important on suit les variations de la conductance au cours d'une réaction.

La seule condition est que des ions soient mis en jeu dans la réaction. Dans le cas du titrage conductimétrique le réactif titrant peut être introduit à l'aide d'une burette, on fait alors un dosage volumétrique.

La précision d'analyse conductimétrique est 1 - 2 %. La méthode convient aussi pour le dosage en milieu dilué jusqu'au 10^{-4} M. Par contre il existe un inconvénient qui limite considérablement l'utilisation de cette méthode : tous les ions présents interviennent pour déterminer la conductivité de la solution; s'il y a une forte concentration d'un ion étranger à la réaction, la conductivité est élevée et des variations relatives au cours du titrage seront faibles. La mobilité des ions dépend de la température et nature.

$$\lambda_t = \lambda_0 (1 + \alpha t + \beta t^2) \quad \text{où} \quad 9.8.$$

λ_0 - est la conductivité spécifique à la température 0°C.

α, β - sont les coefficients de proportionnalité, qui dépendent de la nature et concentration des ions en solution.

Une variation de la température de 1°C entraîne une variation de 2 à 2,5% de la conductivité. Voilà ci-dessous les mobilités (λ_0) de certains ions.

Tableau 7.

ion	λ_0	ion	λ_0
H ⁺	349,8	OH ⁺	198,3
NH ₄ ⁺	73,6	Fe(CN) ₆ ⁴⁻	110,5
K ⁺	73,5	Fe(CN) ₆ ³⁻	100,9
Fe ³⁺	68,0	CrO ₄ ²⁻	83,0
Ag ⁺	61,9	SO ₄ ²⁻	80,0
Al ³⁺	63,0	J ⁻	77,0
Ca ²⁺	59,5	Br ⁻	78,1
Cr ³⁺	67,0	Cl ⁻	76,3
Cu ²⁺	56,6	CN ⁻	82
Cd ²⁺	54,0	CO ₃ ²⁻	69,3
Fe ²⁺	53,5	F ⁻	55,4
Mn ²⁺	53,5	NO ₃ ⁻	71,5
Mg ²⁺	53,1	C ₂ O ₄ ²⁻	74,0
Zn ²⁺	52,8	HS ⁻	65,0
Na ⁺	50,1	ClO ₄ ⁻	64,5
Zi ⁺	38,7	PO ₄ ³⁻	92,8
Hg ₂ ²⁺	63,6		
Hg ²⁺	63,6		
Ni ²⁺	54,0		
Pb ²⁺	70,0		

2. TITRAGE CONDUCTIMETRIQUE.

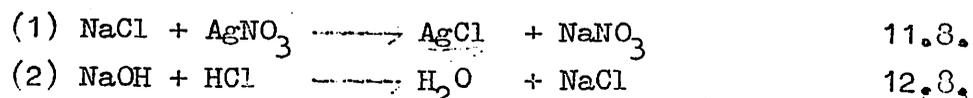
D'après la formule $\chi = \frac{1}{R} \sum C_i \lambda_i$ 10.8.

$$\chi (1 = S = 1)$$

Il voit que la valeur mesurée (conductance) est la fonction linéaire des concentration de tous les ions présents dans la solution.

La courbe de titrage est formée de branches de droites qui se croisent au point équivalent. Si la réaction n'est pas quantitative, la courbe présente une partie incurvée au voisinage du point équivalent, mais à une distance suffisante de celui-ci elle présente des branches rectilignes et on prolongeant ces portions des droites on détermine la position du point équivalent. Alors, la méthode peut convenir pour les titrages qui mettent en jeu des réactions non quantitatives.

Donc, on utilise les mesures de la résistance ou de la conductance, ou de la conductivité équivalente pour déterminer le point équivalent. Lors du titrage conductimétrique une sorte des ions doit disparaître de la solution. Dans ce cas on a un changement de la conductivité équivalente, parce qu'il se forme une nouvelle substance qui est peu soluble (1) ou peu dissociée (2) dans des réactions telles que :



Pour effectuer le titrage conductimétrique il faut mesurer la distance de la solution ou la conductance. On détermine la conductance de la solution à analyser à l'aide du pont électrique de KOLRAUSCH. Le schéma du pont électrique de KOLRAUSCH est représenté sur la figure 88. Comme la source du courant sert un générateur sonore pour exclure l'électrolyse sur les électrodes qui sont plongées en solution. On y enregistre le courant variable à l'aide d'un galvanomètre (4).

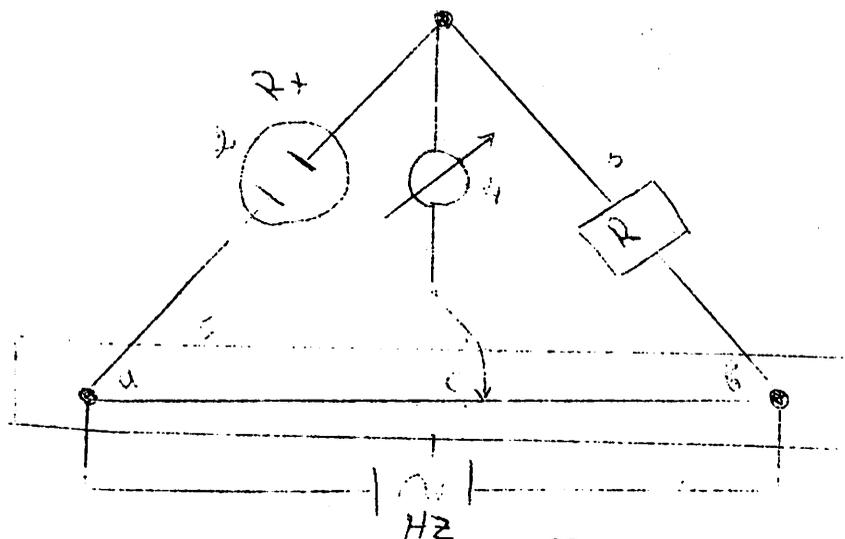


Figure. 88.

Si au point „C" le courant électrique est absent, on peut écrire d'après la loi de KIRCHGOFF le rapport suivant : $\frac{R_x}{ac} = \frac{R}{bc}$ où $R_x = R \frac{ac}{bc}$, d'où la conductance est égale $\chi_x = \chi \frac{bc}{ac}$ 13,8.

Quand l'indicateur du zéro (4) montre l'absence du courant électrique on peut déterminer R_x ou bien χ_x de la solution à analyser en mesurant les résistances „ac" et „bc".

Plus souvent on utilise le schéma (b) avec deux boîtes de résistance. Comme l'indicateur du contrôle du courant est utilisé le téléphone (1). A titre de source du courant varié est employé le générateur sonnoir de type „GZ - 1" (2). Le générateur sonnoir de type „GZ -1" représente la source de tension alternative de la fréquence sonnoire dans les limite de 0 à 5000 Hertz. R_1 et R_2 - sont les boîtes de la résistance standard. R_0 est la boîte de résistance de réglage. Pour les mesures χ et R_0 de la solution à analyser on utilise des électrodes spéciales, en platine; la distances entre elles reste toujours constante.

1. TECHNIQUE DU DOSAGE CONDUCTIMETRIQUE.

On prépare le générateur „GZ - 1" pour le fonctionnement selon la description. Sur les boîtes R_1 et R_2 on établit le rapport des résistances 1 : 1. (par exemple 10000 : 10000 Ohms). Ensuite on verse la solution à analyser dans un recipient (volume 50 ml) et on y plonge les électrodes pour le titrage.

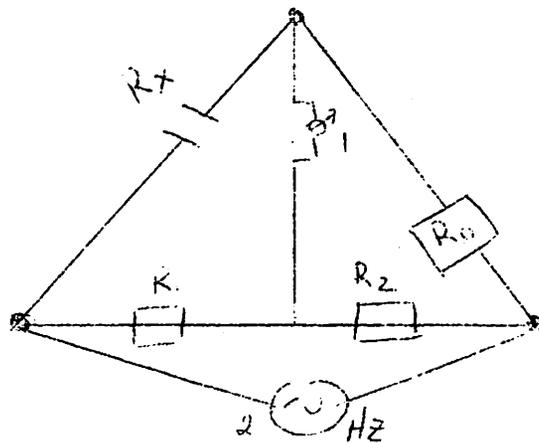


Figure.89.

Pour mesurer la résistance d'une solution analysée on trouve la position sur la boîte de résistance R_0 jusqu'à l'apparition du minimum de son ou bien l'absence de son.

En répétant cette opération trois fois on peut calculer la valeur de R on \mathcal{H} comme la valeur moyenne. Puis on ajoute dans la solution analysée 0,5-1ml du titrant et on l'agite bien. La mesure de la valeur de la résistance se fait de la même manière. On continue le titrage jusqu'au volume du titrant ajouté 20-15ml.

On écrit les résultats du titrage sous forme d'un tableau et on trace les graphes du titrage, afin de trouver la position du point équivalent.

4. LA CONSTANTE D'UNE CELLULE.

$\mathcal{H} = \frac{l}{S} \cdot \frac{1}{R}$ où $\mathcal{H} = K \frac{1}{R}$ (2); alors $K = \mathcal{H} R$ (3) où K - la constante d'une cellule (en cm^{-1}) qui dépend de l, S, volume) et de la forme de la cellule. Comme, la conductance W est l'inverse de la résistance (1) $W = \frac{1}{R}$ nous avons $\mathcal{H} = KW$ 14.8.

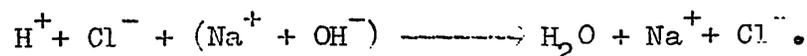
Donc pour déterminer la conductivité spécifique de la solution il est nécessaire de multiplier la conductance mesurée sur la constante de la cellule.

Dans la pratique on détermine la constante d'une cellule en mesurant la conductivité spécifique des solutions de chlorure de potassium, dont les concentrations sont 0,1N et 0,01N. On détermine K d'après $K = \frac{\kappa}{W}$ qui doivent être 6,16 et 6,07.

5. EXEMPLES D'APPLICATIONS.

1). Dosage d'une acide fort par une base forte.

Soit l'acide chlorhydrique titré par la soude. Initialement on a dans la solution H^+ et Cl^- . Au cours du dosage la réaction () a lieu :



La concentration de Cl^- reste constante, des ions H^+ ($\lambda_{\text{H}^+} = 350$) disparaissent et sont remplacés par des ions Na^+ ($\lambda_{\text{Na}^+} = 50$) et la conductivité de la solution diminue après le point équivalent la soude ajoute introduit des ions Na^+ ($\lambda_{\text{Na}^+} = 50$) et OH^- ($\lambda_{\text{OH}^-} = 200$) et la conductivité augmente rapidement. On a une courbe de titrage (1) figure.90.

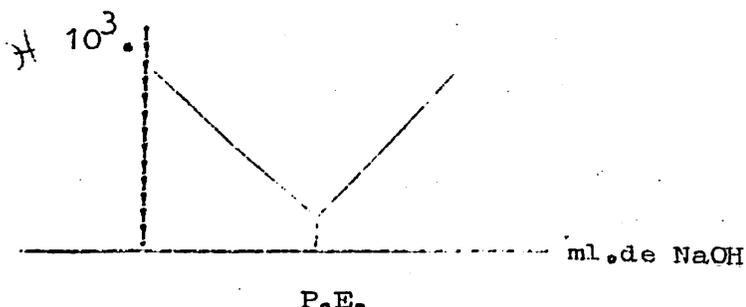


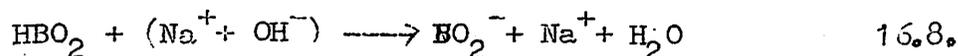
Figure.90.

2). Dosage d'une acide faible par une base forte.

Soit l'acide borique ($\text{H}_3\text{B}^{\ominus}_3$) ($\text{PK} = 9,2$) titré par la soude (NaOH).

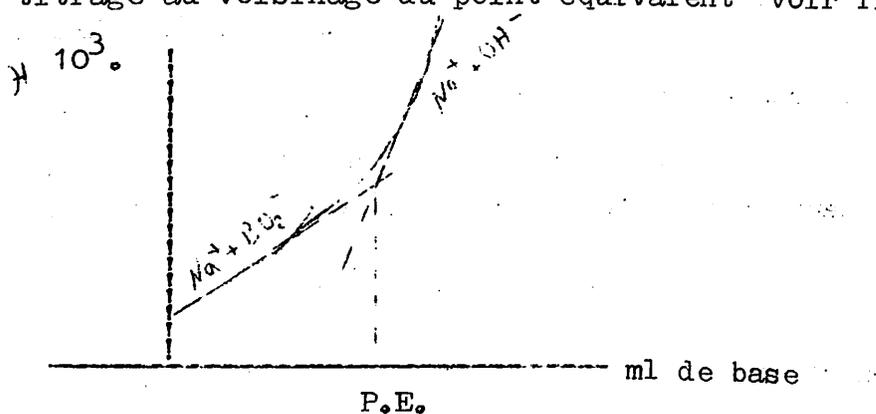
Initialement dans la solution nous avons un acide très peu dissocié :

$\text{HBO}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{BO}_2^-$ 15.8. Lors du titrage on a la réaction :



Il y a donc l'apparition des ions BO_2^- et Na^+ , lors la conductivité croit. Après le point équivalent l'addition de la soude introduit des ions Na^+ et OH^- et ce dernier beaucoup plus mobile que les autres.

La conductivité croît donc plus rapidement après le point équivalent. La réaction n'étant pas quantitative provoque une partie incurvée sur les courtes de titrage au voisinage du point équivalent (voir figure 91)



Figure;91.

3. Dosage d'un acide faible par une base forte.

Soit l'acide acétique ($\text{PK} = 4,7$) titré par la soude. L'acide acétique présent dans la solution à la fois sous forme de molécules CH_3COOH et sous forme dissociée.

les proportions relatives étant régies par la loi d'action de masses :

$$\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] / [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 10^{-4,7} \quad 17.8.$$

Lors du dosage ont lieu deux réactions :



La conductivité ne varie plus alors linéairement avec la quantité de soude ajoutée. On peut prévoir sa loi de variation qualitativement. On voit sur la courbe du titrage (figure 92)

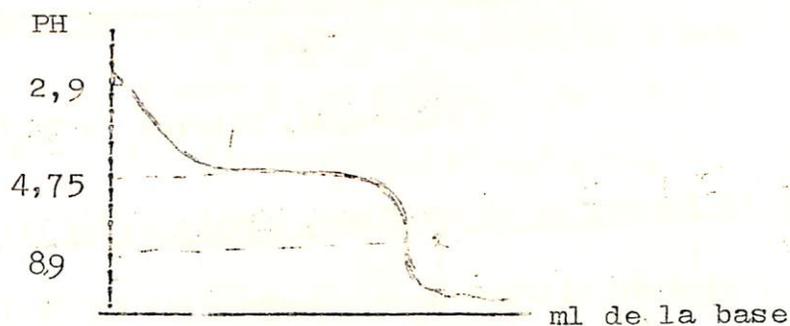


Figure 92. $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaOH}$

0,1N 0,1N

que le PH augmente d'abord assez rapidement c'est la réaction (1) qui prédomine, c'est-à-dire le remplacement de H^+ par Na^+ . Vers le point équivalent c'est la réaction (2) qui a lieu exclusivement, titrage d'un acide non-dissocié par une base forte. Après le point équivalent la conductivité croît rapidement par l'addition d'ions $\text{Na}^+ + \text{OH}^-$ (figure 93).

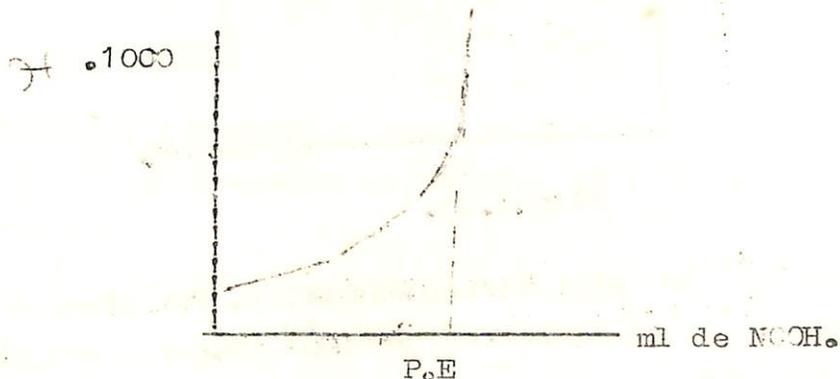


Figure.93.

4. Dosage d'une base très faible par un acide fort.

Soit le titrage de l'acétate de sodium (CH_3COONa) $\text{pK}_A = 4,7$ par l'acide chlorhydrique (HCl). On a la réaction $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{Na}^+ + (\text{H}^+ + \text{Cl}^-) \longrightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{Cl}^- + \text{Na}^+$ 20.8. La réaction n'est pas quantitative (voir le figure 94).

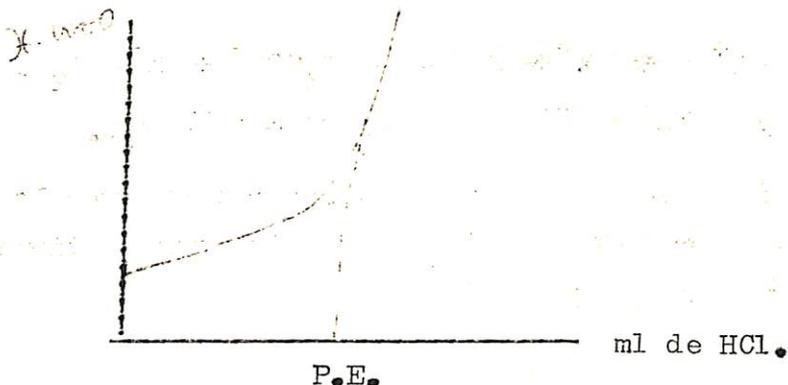
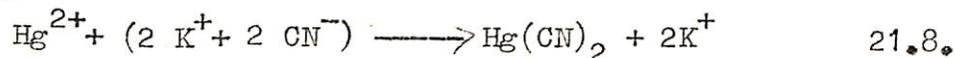


Figure.94. Titrage de $\text{CH}_3\text{COONa} + \text{HCl}$.

5. Dosage par la formation du complexe. Dosage de Hg (II) par la cyanure.

A l'état de nitrate ou de perchlorate $\text{Hg}(\text{II})$ est presque entièrement sous forme Hg^{2+} . Si l'on ajoute une solution de cyanure de potassium on a la réaction.



jusqu'au point équivalent un ion Hg^{2+} est remplacé par 2K^+ , la conductivité varie peu; au delà du point équivalent, l'addition de K^+ et CN^- croît la conductivité.

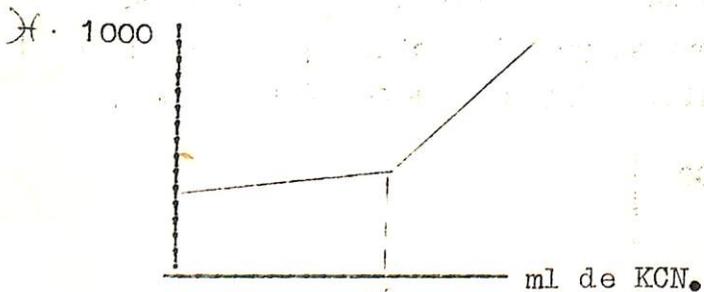
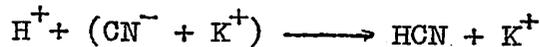


Figure.95.

Mais la solution de Hg^{2+} est obligatoirement acidé. Par exemple par l'acide nitrique. On a avant le point équivalent la même réaction que ci-dessus après le point équivalent :



22.8.

Donc H^+ est remplacé par K^+ et la conductivité diminue.

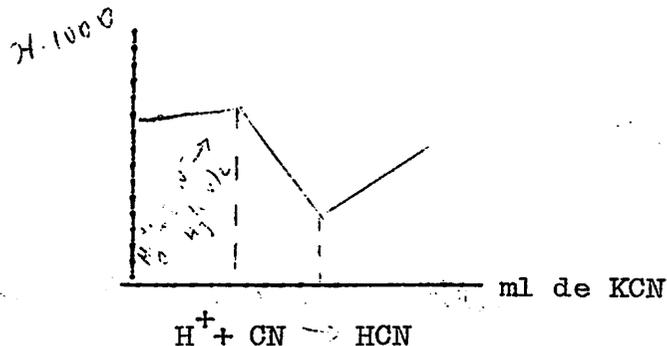


Figure 896.

En présence d'acide chlorhydrique en excès on a avant le point équivalent : $HgCl_2 + (2K^+ + 2CN^-) \longrightarrow Hg(CN)_2 + 2K^+ + 2Cl^-$.

Il apparaît des ions K^+ et Cl^- - la conductivité augmente.

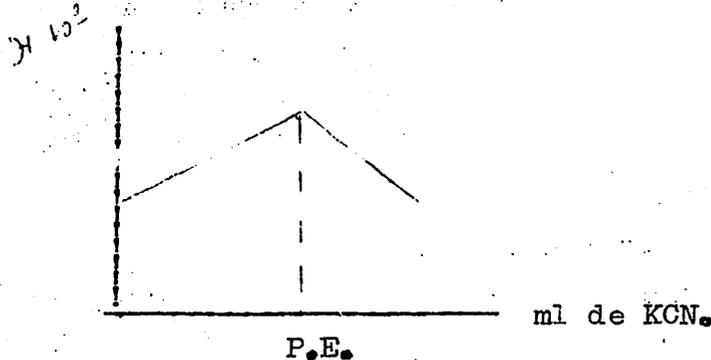


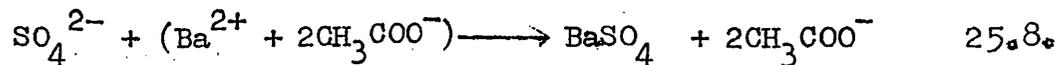
Figure.97.

Après le point équivalent : $H^+ + (CN^- + K^+) \longrightarrow HCN + K^+$ est remplacé H^+ - la conductivité diminue.

6. Dosage par précipitation.

Précipitation du sulfate d'ammonium par l'acétate de Baryum.

On opère en milieu hydro-alcoolique afin de diminuer la solubilité du sulfate de Baryum.



On remplace 1 ion de SO_4^{2-} (2 x 80) par 2 CH_3COO^- (2 x 4) et la conductance diminue.

Après le point équivalent la conductance augmente par l'apparition de $Ba^{2+} + 2CH_3COO^-$.

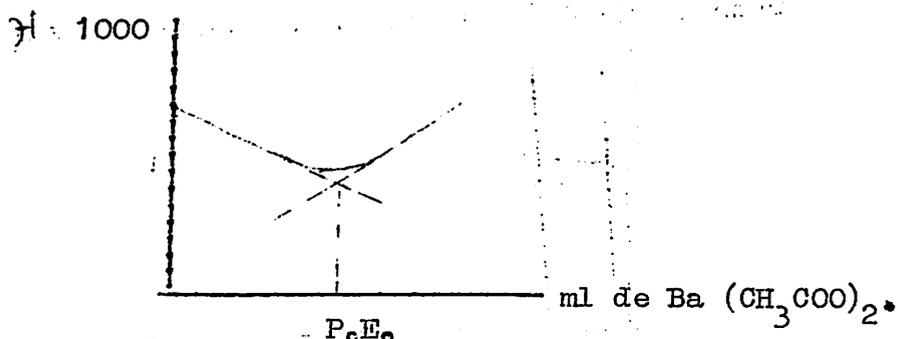


Figure. 98.

CONDUCTIMÉTRIE A HAUTE FREQUENCE.

La méthode est basée sur l'application des courants de haute fréquence de 1 à 300 mégacyclés par seconde. Il est utilisé un circuit parcouru par un courant alternatif. Sous l'action des courants pareils les effets de polarisation moléculaire commencent à apparaître. La polarisation des molécules peut aboutir au changement considérable des perméabilités d'électrique et magnétique. La solution analysée est placée entre deux électrodes appartenants au circuit électrique.

Elle intervient donc dans ce circuit d'une façon équivalente à une capacité et a une résistance les changements de composition de la solution qui se produisent au cours l'un titrage affectent les caractéristiques du circuit électrique :

fréquence intensité, différences de
potentiel par absorbtion d'énergie
électromagnétique.

La méthode a l'avantage de ne pas nécessiter d'électrodes plongeant dans la solution. On peut aussi bien opérer sur une solution d'une très grande résistance comme c'est le cas avec certains solvantes, organiques, tels que CH_4 .

Les molécules polaires interviennent aussi. Il peut y avoir précipitation, formation des colloïdes etc...

On peut encore opérer sur 1 ml de solution les courbes de titrage sont souvent analogues à celles que l'on obtient en conductimétrie à fréquence basse. L'inconvénient de cette méthode est la complexité de l'appareil.

CHAPITRE IX.

Méthodes cinétiques d'analyse.

1 Principe

Les méthodes cinétiques d'analyse sont basées sur la liaison entre la vitesse de réaction chimique et la concentration des substances.

Soit une réaction chimique qui se déroule d'après l'équation suivante :



Les concentrations initiales des corps A et B sont successivement à "a" et "b". Il est évident que la concentration du produit de réaction à l'état initial est égale à zéro. Au bout d'un temps T, la concentration du produit de la réaction C est égale à x et les concentrations des corps réagissant sont (a - x) et (b - x).

On sait que la vitesse d'une réaction chimique à une température donnée est proportionnelle au produit des concentrations des corps réagissants, souvent à la puissance varie de l'unité;

$$\frac{dx}{dt} = K (a - x)(b - x) \quad (\text{IX} - 2)$$

où K - constante de la vitesse de la réaction.

Les vitesses des réactions chimiques sont différentes : il y a des réactions que se déroulent durant des millièmes de secondes et les autres que se déroulent pendant des mois et plus. Il est évident que pour le dosage analytique les réactions rapides et les réactions lentes sont peu utilisables.

Bien qu'il est très difficile d'établir les règles ou les critères limitant telle ou telle réaction chimique pour l'analyse, on peut trouver certaines limites uniques. Il est connu que la réaction analytique (dans les méthodes cinétiques d'analyse, elle est souvent appelée la réaction indicatrice) doit se dérouler pendant plus d'1 minute mais moins que 2 heures. D'habitude, les réactions dont la durée ne dépasse pas une minute ne sont utilisées car les installations analytiques ordinaires ne permettent pas de mesurer la vitesse des réactions rapides avec une précision suffisante. Avec des installations spéciales ces difficultés sont surmontées.

Le temps optimal pour mesurer la vitesse d'une réaction est de 10 à 15 minutes.

Les limites indiquées sont assez convenues parce que elles peuvent varier avec la température, les concentrations des corps réagissants, par exemple, ou par l'utilisation des catalyseurs (ou des inhibiteurs).

Bien que'en principe dans les méthodes cinétiques d'analyse peuvent être utilisé toutes les réactions, dont les vitesses peuvent être mesurées assez précisément, on utilise le plus souvent les réactions catalytiques, dont les vitesses dépendent de la concentration du catalyseur. En présence de catalyseur dans la solution, dans l'équation (2- III) fait apparaître, le membre correspondant :

$$\frac{d x}{d \tau} = K C_{\text{cat}} (a - X)(b - X) \quad (\text{IX} - 3)$$

ou C_{cat} - concentration du catalyseur.

La concentration d'un des corps réagissants peut être prise en excès, de telle façon que sa diminution au cours de la réaction soit négligable; par conséquent $b - x = b$. Alors, au lieu de (IX - 3), en réunissant $k b = k'$, on a :

$$\frac{d x}{d \tau} = k' C_{\text{cat}} (a - x) \dots \dots \dots (\text{IX} - 4)$$

En mesurant les variations de la valeur x avec le temps, on obtient une relation entre x et τ , comme l'indique la fig. 97.

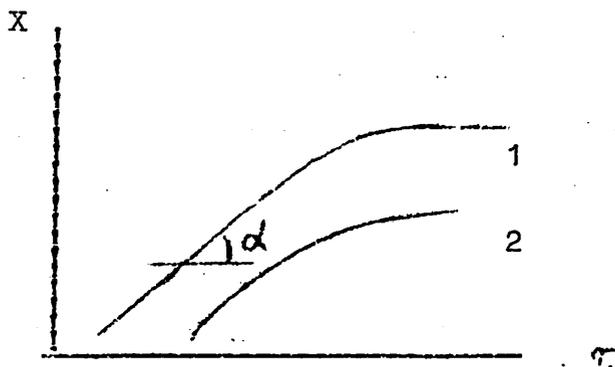


Fig. 97. Courbes cinétiques.

Envisageons d'abord la courbe 97 qui a la partie linéaire. L'équation (4 III) montre, que la valeur $\frac{d X}{d \tau}$ ne peut être constante qui à la condition que $(a - x)$ soit invariable, c'est-à-dire si $(a - x) = a$, autrement dit, si la concentration du corps A reste presque envariable au cours de la réaction. L'équation cinétique pour cette intervalle du temps a la forme suivante :

$$\frac{d x}{d \tau} = C_{\text{cat}} a \alpha \quad ((\text{IX} - 5)$$

C'est l'équation générale pour les variantes des différentes méthodes que YATSIMIRSKI K appelle méthodes différentielles. L'intégration donne :

$$x = \mathcal{K} C_{\text{cat}} a T \quad (\text{IX} - 6).$$

Le traitement de la courbe 2 (fig. 97.) est plus difficile. Dans ce cas il est impossible d'obtenir les conditions telque $a - x = a$, c'est pourquoi il faut faire l'intégration de l'équation cinétique (IX - 4).

$$\int \frac{dx}{a-x} = \int \mathcal{K} C_{\text{cat}} dT \quad (\text{IX} - 7)$$

$$\text{ou } -\ln(a-x) = \mathcal{K} C_{\text{cat}} T + \text{const} \quad (\text{IX} - 8).$$

On trouve la constante d'intégration des conditions initiales lors que $T = 0$, $x = 0$ et, par conséquence, $-\ln a = \text{const}$. Finalement on peut inscrire :

$$\ln \frac{a}{a-x} = \mathcal{K} C_{\text{cat}} T \quad (\text{IX} - 9).$$

Les méthodes d'analyse basées sur l'application de cette équation sont appelées méthodes intégrales.

Les équations (IX - 5), (IX - 6) et (IX - 9) lient les caractéristiques cinétiques d'une réaction avec la concentration du catalyseur. On voit, que la concentration du catalyseur peut être déterminée soit d'après la vitesse d'une réaction, soit d'après le temps d'une réaction, soit d'après la concentration du produit d'une réaction. En dépendance de la caractéristique utilisée on distingue les méthodes différentes : méthode des tangentes, méthode du temps fixé, méthode de la concentration fixée, méthode des périodes d'induction, etc....

2 Méthode des tangentes.

On mesure la vitesse d'une réaction d'habitude d'après la croissance de la concentration d'un des produits de réaction X avec le temps et on trace le graphique $X = f(T)$. On effectue cette réaction aux concentrations différentes mais bien connues du catalyseur (réaction étalon). L'équation (IX - 5) montre que les vitesses des réactions $\frac{dx}{dT}$ sont caractérisées par les tangentes (fig. 98.) qui sont proportionnelles deux concentration du catalyseur. On trace le graphique $\text{tg} \alpha = f(C_{\text{cat}})$ et en trouvant $\text{tg} \alpha X$ on calcule la concentration inconnue.

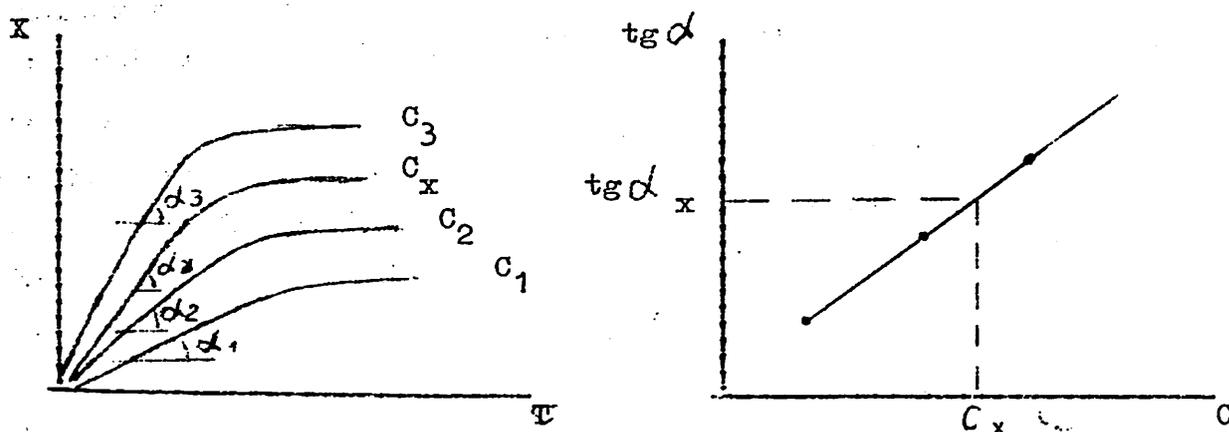


Fig. 98.

Si la courbe cinétique à la forme de la courbe 2 (fig. 97-(2)), c'est-à-dire que la partie droite est absente, il faut utiliser la variante intégrale de la méthode de tangente. En raison de l'équation (IX - 9), il faut tracer la courbe cinétique avec les axes $\lg \frac{a}{a-x} = f(T)$. Dans ce cas la tangente α est proportionnelle à la concentration du catalyseur, par conséquent le graphique aura la même forme que pour la variante différentielle.

La méthode photométrique d'analyse est très commode pour mettre en évidence la variation de la concentration d'un corps au cours réaction puisque le densité optique d'une solution est directement proportionnelle à la concentration du corps. Dans ce cas, au cours de la construction de la courbe cinétique, au lieu de la concentration on peut ^{mettre} la valeur de la densité optique; on calcule la tangente α comme le rapport dD/dT . (fig. 99.).

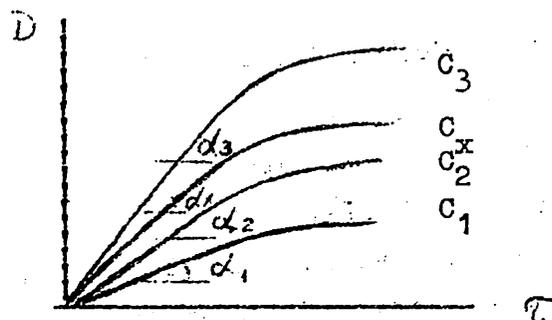


Fig. 99.

Méthode de tangente la plus utilisable et la plus précise des toutes les autres méthodes cinétiques.

3. Méthode du temps fixé.

On mesure la variation de la concentration d'un produit de la réaction ou celle de l'un des réactifs durant l'intervalle de temps strictement fixé. Si le produit de la réaction est coloré, on peut mettre en évidence la variation de la densité optique de la solution à analyser. La variante méthode différentielle peut être employée pour les réactions assez lentes. D'après (6 IX), on a :

$$C_{\text{cat}} = \frac{x}{k a \tau} = \left(\frac{1}{k a \tau} \right) x \quad (\text{IX} - 10)$$

où τ -- intervalle du temps fixé. L'expression entre la parenthèse est constante, puisque a et τ sont fixés. La valeur $\left(\frac{1}{k a \tau} \right)$ peut être déterminée d'après la solution étalon et utilisée pour calculer C_x d'après la valeur x mesurée pour la solution à analyser.

On peut tracer la graphique $C_{\text{cat}} = f(x)$ où C_{cat} -- concentration du corps (du catalyseur) à analyser ; x -- concentration d'un des produits de réaction (densité optique) qui se forme pendant le temps fixé. Il est évident que l'intervalle du temps fixé doit être le même pour toutes les réactions (pour les solutions étalon et la solution à analyser).

La méthode intégrale est utilisée pour les réactions rapides. Elle est basée sur la résolution de l'équation (IX - 9) par rapport à C_{cat} .

La méthode du temps fixé est plus simple que la méthode de tangente, mais elle est moins précise.

4. Méthode de la concentration fixée.

On mesure le temps pendant laquelle la concentration d'un produit de réaction ou d'un des corps réagissants atteint une valeur donnée correspondant. Cette méthode est semblable à la méthode du temps fixé.

On utilise la variante différentielle, si la vitesse de la réaction est assez lente; la méthode est basée aussi sur la résolution de l'équation (IX - 6) par rapport à C_{cat} :

$$C_{\text{cat}} = \frac{x}{k a \tau} = \left(\frac{x}{k a} \right) \frac{1}{\tau} \quad (\text{IX} - 11).$$

où x - la concentration choisie d'un produit de la réaction.

L'expression entre la parenthèse est constante parce que α et a sont constants. La grandeur $\frac{x}{\alpha a}$ peut être déterminée d'après une solution étalon. L'équation (11-IX) montre que dans la méthode de la concentration fixée il faut tracer le graphique $C_{cat} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ où C_{cat} la concentration déterminée, T - le temps nécessaire pour obtenir la concentration correspondante du produit de la réaction.

On utilise la variante intégrale dans le cas où la réaction cinétique se déroule plus profondément. La méthode est basée sur la résolution de l'équation: (IX - 9)

$$C_{cat} = \left(\ln \frac{a}{a-x} - \frac{1}{\alpha} \right) \frac{1}{T} \quad (\text{IX} - 12).$$

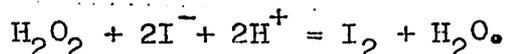
Il est évident qu'il faut construire le graphique de calibration avec les axes $C_{cat} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ aussi.

La méthode de la concentration fixée a la même précision que la méthode du temps fixé.

5. Méthode d'addition.

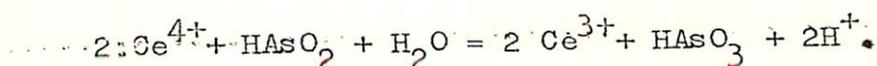
Le principe de cette méthode est toujours le même. D'abord on mesure la vitesse de la réaction dans la solution à analyser et ensuite la vitesse de réaction dans la même solution avec l'addition d'une quantité connue de la solution étalon.

Actuellement, il est connue des dizaines de réactions catalytiques à l'aide dequelles peuvent être déterminés plus de 40 éléments du tableau de MENDELEEV. La réaction de l'ion iodure avec l'eau oxygénée se déroule très lentement sans catalyseur, par exemple :



En présence des traces de molybdène tungstène, zirconium, hafnium, niobium, tantal et d'autres éléments elle se déroule pendant quelques minutes. La vitesse de la réaction peut être déterminée d'après la croissance de la densité optique de la solution iodée - amidone avec le temps. La sensibilité de cette réaction est très grande : elle permet de déterminer, par exemple, 0,01 $\mu\text{kg/ml}$ de W, 0,02 $\mu\text{kg/ml}$ de Mo ; 0,1 μkg de Zr et Hf et etc.....

Il est très intéressant la réaction entre l'acide arsénieux et les sels de cérium catalysée par l'osmium, ruthénium et l'iode :



L'analyse montre, que la vitesse de la réaction catalysée par l'osmium ne dépend pas de la concentration du cérium, mais elle augmente avec la croissance de la concentration d'acide arsénieux. Si utilise comme catalyseur le ruthénium, la vitesse de la réaction ne dépend pas de la concentration d'acide arsénieux mais elle croît avec la concentration de cérium. Ces particularités de cette réaction ouverte les possibilités du dosage de l'osmium et le ruthénium dans une même solution. On peut doser le ruthénium d'après la vitesse de la réaction dans la solution où la concentration du cérium augmente, la teneur en osmium peut être déterminé lors de l'augmentation de la concentration de l'acide arsénieux.

On détermine, en générale à l'aide de la méthode d'analyse cinétique les concentrations des substances réagissantes à l'état d'équilibre. En raison de cela, les méthodes cinétiques d'analyse peuvent être utilisées avec succès pour étudier les équilibres dans les solutions (de formation du complexe, de neutralisation, etc....).

TABLE DE MATIERES.

Avant propos.....	3
Introduction.....	5
Chapitre I. Photométrie et spectrophotométrie par absorption.....	9
1. Bases théoriques de l'analyse spectrophotométrique par absorption.....	9
2. Loi de Lambert-Beer.....	11
3. Loi d'additivité des densités optiques.....	13
4. Validité de la loi de Lambert-Beer.....	14
5. Analyse qualitative.....	15
6. Analyse quantitative.....	16
7. Conditions optimales de l'analyse photométrique par absorption.....	16
a) Longueur d'onde.....	16
b) Transmission (densité optique).....	17
c) L'épaisseur de la couche absorbante.....	18
d) Influence du PH du milieu et de la concentration de la substance d'analysée.....	19
e) La sensibilité et la précision de l'analyse photométrique.....	20
8. Méthodes générales utilisées dans l'analyse photométrique et spectro- tométrique.....	21
<u>8.1 Méthodes de comparaison visuelle.</u>	
a) Méthode de comparaison à une série d'étalons.....	22
b) Méthode de dilution.....	24
c) Méthode de titrage colorimétrique.....	26
8.2. Méthodes photolorimétrique et spectrophotométriques.....	27
a) Méthode de „courbe de calibration”.....	27
b) Méthode du coefficient d'extinction molaire.....	28
c) Méthode d'addition.....	28
d) Méthode différentielle.....	29
9. Analyse d'un mélange substance colorées.....	32
10. Appareillage dans l'analyse colorimétrique.....	36
11. Appareillage dans la colorimétrie visuelle.....	37
a) Colorimètre d'écoulement.....	37
b) Colorimètre à immersion.....	38
c) Photolorimètre visuelle.....	39

12. Les éléments principaux des photocolorimètre et spectrophotocolorimètre	40
a) Surce lumineuses	41
b) Monochromateurs	42
c) Cellules photoélectriques	46
13. Principaux types d'appareils photoélectriques	52
a) Photocolorimètre avec "un bras"	52
b) Photocolorimètre avec "deux bras"	54
c) Spectrophotomètre "S-PH-16"	56
14. Titrage colorimétrique	57
<u>Chapitre II. Néphélométrie et turbidimétrie</u>	62
<u>Chapitre III. Potentiométrie</u>	66
1. Potentiel d'équilibre	66
2. Electrodes indicatrices	68
2.1. Electrode à hydrogène	68
2.2. Electrode à quinhydrone	69
2.3. Electrode de platine	70
2.4. Electrode d'argent	70
2.5. Electrode de verre	71
2.6. Electrode de graphite	72
2.7. Electrodes variées	73
2.8. Précautions générales	73
3. Electrodes de références	73
3.1. Electrode au calomel	74
3.2. Electrode argent-chlorure d'argent	76
3.3. Electrode au sulfate mercurieux	76
3.4. Electrode iodure mercurieux	76
4. Titrage potentiométrique	77
4.1. Potentiométrie à intensité nulle	77
4.2. Dosage du fer (Cu) par permanganate de potassium	80
4.3. Schéma électrique	82
4.4. Technique du dosage	82
5. Avantages et inconvénients	83
<u>Chapitre IV. Electrolyse</u>	85
1. Electrolyse de chlorure de sodium fondu	85
2. Electrolyse d'une solution aqueuse	85
3. Lois de FARADAY	87

4. Particularités de l'électrolyse.....	88
5. Tension de décomposition d'une solution.....	89
6. Surtension.....	91
7. Electrogravimétrie.....	94
7.1. Principe de la méthode.....	94
7.2. Conditions à exiger.....	95
7.3. Dosage du cuivre.....	95
8. Electrolyse à tension contrôlée.....	96
9. Electrolyse interne.....	98
9.1. Avantages et inconvénients.....	99
10. Application de l'électrolyse.....	100
10.1. Accumulateurs au plomb.....	100
Chapitre V. Coulométrie.....	102
1. Principe de la méthode.....	102
2. Coulométrie à potentiel contrôlé.....	102
3. Caractéristique de la coulométrie.....	105
3.1. Selectivité.....	105
3.2. Limite de détection.....	106
3.3. Précision.....	106
4. Coulométrie à intensité constante.....	106
5. Caractéristique de la méthode.....	107
6. Titrage coulométrique.....	108
7. Titrage à intensité constante.....	108
Chapitre VI. Polarographie.....	110
1. Principe.....	110
2. Schéma électrique.....	111
3. Particularités de la méthode.....	113
4. Analyse quantitative.....	
4.1. Méthode de la courbe d'étalonnage.....	119
4.2. Méthode standard.....	119
4.3. Méthode d'addition.....	119
5. Analyse qualitative.....	
Potentiel de demi-vague. Équation de la vague polarographique.....	120
6. Changements de l'allure des courbes polarographiques.....	122
7. Conditions à exiger.....	122
8. Avantages et inconvénients.....	124

Chapitre VII. Ampérométrie.....	126
1. Principe de la méthode.....	126
2. Types des courbes du titrage amperométriques.....	129
3. Titrage amperométrique avec deux électrodes indicatrices.....	131
4. Titrage successif.....	132
5. Avantages et inconvénients.....	133
Chapitre VIII. Conductimétrie.....	135
1. Principe de la méthode.....	135
2. Titrage conductimétrique.....	138
3. Technique du dosage conductimétrique.....	140
4. Constante d'une cellule.....	141
5. Exemples d'applications.....	141
6. Conductimétrie à haute fréquence.....	146
Chapitre IX. Méthodes cinétiques d'analyse.....	147
1. Principe.....	147
2. Méthode de tangentes.....	148
3. Méthode du temps fixé.....	149
4. Méthode de la concentration fixée.....	151
5. Méthode d'addition.....	152

BIBLIOGRAPHIE.

1. VASILIEV V.P. „Bases théoriques des méthodes physico-chimiques d'analyse" Moscou, „école supérieure" 1979
2. CHARLOT G. Méthodes chimiques et physico-chimiques tome.1, Paris, Moscou 1966.
3. CHARLOT G. Chimie analytique générale, Tom IV, Paris Moscou 1976.
4. ALEXEEV A.P. Analyse quantitative „Moscou, Mir, 1966.
5. KREKHKOV A.P. Bases de la chimie analytique Tom 3, Eddition „chimie", Leningrad, 1970.
6. BILLEY M. Introduction a la chimie analytique Dunod, Paris 1975.

1982. Imprimerie de l'Institut National des Hydrocarbures
et de la Chimie. Ateliers de l'INHC. Boumerdès, Algérie.

Tirage : 100 Copies.

Ce livre est destiné exclusivement aux étudiants de l'Institut
National des Hydrocarbures et de la Chimie de Boumerdès et
ne peut pas être ni vendue, ni échangé.