

DU CHOIX D'UNE EAU NORMALE
POUR LA MÉDITERRANÉE

par

M. MENACHÉ

Chargé de Recherches

à l'OFFICE de la RECHERCHE SCIENTIFIQUE OUTRE-MER

Depuis sa création par Martin KNUDSEN, l'eau normale a obtenu une consécration internationale et son emploi est devenu quasi universel. Pourtant, quelques réticences se manifestent encore quand il s'agit de titrer des eaux de mer à salure anormale et principalement des eaux de la Méditerranée. Un certain nombre d'océanographes méditerranéens ont contesté l'exactitude des résultats obtenus à partir d'un étalon dont les propriétés physiques (chlorinité, densité, coefficient de dilatation, viscosité, tension superficielle...), diffèrent sensiblement de celles des eaux qu'il s'agit d'analyser, et ils ont renoncé à l'emploi de cet étalon.

Pour le remplacer, on a proposé :

- 1° Une solution étalon de NaCl.
- 2° Une eau normale méditerranéenne.

La première solution avait été recommandée par la quatrième Conférence Internationale de Chimie, tenue à Cambridge en juin 1923. Elle ne semble pas, malgré tout, avoir été longtemps retenue. J'y reviendrai brièvement par la suite.

La seconde, au contraire, est demeurée en faveur chez plusieurs océanographes. Elle consiste à prendre comme eau normale une eau méditerranéenne dont on aurait déterminé le titre avec la précision

C. R. S. T. O. M.

Collection de Référence

n° 17486

nécessaire, à appliquer la méthode classique de titrage de KNUDSEN, et à se servir, pour interpréter les résultats, des Tables de titration (*Tables Hydrographiques*) du même auteur. Les analystes qui l'emploient espèrent ainsi obtenir une plus grande précision.

En fait, si l'on regarde le problème de près, on est d'abord surpris de constater que les critiques formulées contre l'eau normale quant à son emploi en Méditerranée, n'ont jamais été justifiées. Aucune étude expérimentale n'a été tentée à ce sujet, ni aucun essai d'évaluation de l'erreur présumée.

Je crois pouvoir affirmer que, si l'on veut se contenter de la deuxième décimale dans l'expression de la chlorinité, l'erreur due à l'emploi de l'eau normale de Copenhague est pratiquement négligeable.

Par contre, et c'est là que je crois utile d'insister, l'emploi d'une eau normale méditerranéenne conjointement aux Tables de KNUDSEN, conduit, contrairement à l'opinion répandue, à des erreurs certaines et importantes qui peuvent atteindre 0,07 en Cl ‰.

L'exemple suivant, purement théorique, illustrera mieux ma proposition qu'une longue démonstration.

Soit une eau normale méditerranéenne M de chlorinité $N = 21,09$ ‰, utilisée pour titrer un échantillon X provenant également de la Méditerranée. Supposons que les lectures des volumes de la solution de $NO_3 Ag$, faites sur la burette, soient de 21,20 pour l'eau normale M et 21,25 pour l'échantillon X . Il est incontestable que l'échantillon X a une chlorinité supérieure à celle de l'eau normale. D'autre part, étant donné le faible écart entre les deux lectures, on doit logiquement s'attendre à ce que cette différence de chlorinité soit voisine de 0,05 ‰, soit pour X : $Cl = 21,14$ ‰. Si nous nous servons des Tables de KNUDSEN, nous avons, page 24 : (*)

$$\begin{array}{rcl} N = & 21,09 & a = 21,25 \\ A = & 21,20 & k = -0,17 \\ \hline \alpha = & -0,11 & Cl = 21,08 \text{ ‰} \end{array}$$

Le titre de l'échantillon X se révèle, par cette pratique, inférieur à celui de l'eau normale, ce qui est manifestement faux, et il n'est pas difficile d'évaluer approximativement l'erreur commise à 0,06 ‰.

(*) N = chlorinité de l'eau normale; Cl = celle de l'échantillon ;
 A = lecture faite sur la burette de KNUDSEN du volume de la solution de $NO_3 Ag$ nécessaire pour neutraliser v ml d'eau normale. (v = volume débité par la pipette de KNUDSEN et très voisin de 15ml).

a = lecture correspondant à v ml. de l'échantillon

$\alpha = N - A$.

$k = Cl - a$, est donné par les Tables de Titration en fonction de α et de a .

$\rho_{17,5} = \left(S \frac{17,5}{17,5} - 1 \right) 1000$ = la partie décimale, multipliée par 1000, de la densité à 17,5° C, rapportée à celle de l'eau distillée à 17,5° C. $\rho_{17,5}$ est donné directement par les Tables en fonction de Cl ‰.

L'explication de ce résultat est bien simple. Elle réside dans le fait que les Tables de titration de KNUDSEN sont calculées pour une eau normale titrant $Cl = 19,38 \text{ ‰}$ et qu'elles cessent d'être valables pour une eau normale de chlorinité sensiblement différente. L'emploi de ces Tables pour de telles eaux normales conduit à des erreurs d'autant plus importantes que le titre de ces eaux s'écarte de $19,38 \text{ ‰}$.

En effet, soit N le titre de l'eau normale, s' sa densité à la température de l'expérience (par rapport à l'eau distillée à 4°); A la lecture correspondante à la burette;

Cl le titre ‰ de l'échantillon examiné, s sa densité, a la lecture correspondante. Les titres volumétriques (chlorinités au litre sont, à la température de l'expérience :

$$N' = Ns' \text{ pour l'eau normale}$$

$$Cl' = Cls \text{ pour l'échantillon.}$$

Les volumes de la solution de $\text{NO}_3 \text{ Ag}$ nécessaires pour précipiter la totalité des halogènes dans des volumes égaux de l'échantillon et de l'eau normale étant proportionnels aux titres volumétriques respectifs, on peut écrire :

$$\frac{Cl'}{N'} = \frac{Cl \cdot s}{N \cdot s'} = \frac{a}{A}$$

d'où :

$$Cl = a \frac{N \cdot s'}{A \cdot s} = a \frac{N \cdot s'}{(N - \alpha) s}$$

Dans cette formule interviennent le titre N et la densité s' de l'eau normale employée. Les Tables de KNUDSEN sont calculées pour $N = 19,38 \text{ ‰}$ et $s' = 1,02543$ (à $17,5^\circ \text{ C}$). Il n'est donc pas étonnant qu'elles ne soient pas utilisables pour une eau normale différente. Elles ne le sont en fait que pour N compris entre $19,17$ et $19,57 \text{ ‰}$, l'erreur qui résulterait de leur utilisation dans cet intervalle ne dépasse pas $0,005 \text{ ‰}$.

L'emploi d'une eau normale de chlorinité nettement différente, comme l'eau normale méditerranéenne, imposerait donc le calcul de tables appropriées. Et il faudrait autant de tables que de valeurs de N .

Martin KNUDSEN (II, p. 162-163), a évalué l'erreur dk que l'on ferait sur k ou, ce qui revient au même, sur Cl , avec une eau normale de titre $N' = 19,380 + dN$.

On a approximativement : $dk = 0,043 dN$.

Pour une eau normale méditerranéenne de chlorinité 21 ‰ , $dN = 1,62$; on a :

$$dk = dCl = 0,07 \text{ ‰}$$

Ainsi, par un louable souci de précision, des analystes peuvent commettre des erreurs bien plus considérables que celles qu'ils voulaient éviter.

Cela dit, deux questions se posent :

I. — *Que faut-il faire pour le titrage des eaux méditerranéennes?* — Se servir tout simplement de l'eau normale internationale, en attendant qu'on ait trouvé mieux ou que l'on ait élaboré des tables pour une eau normale méditerranéenne. Les erreurs que l'on commettra sont minimales et n'affectent pratiquement pas la précision des mesures. (*)

II. — *Peut-on utiliser les déterminations opérées jusqu'ici à partir d'une eau normale méditerranéenne?*

D'une série de valeurs de Cl ‰ erronées, parce que calculées à l'aide des Tables de KNUDSEN, on pourrait se proposer de calculer les valeurs exactes correspondantes. Deux cas peuvent se présenter :

1^o) *On n'a pas conservé la minute des analyses.* Il est impossible dans ce cas d'atteindre à l'exactitude. On peut, cependant, calculer des valeurs plus précises avec des erreurs au plus égales à 0,01 ‰.

Soit, en effet, N le taux de l'eau normale utilisée;

s sa densité à 17,5° C (les Tables sont calculées pour 17,5° C mais les résultats demeurent vrais pour une autre température, à condition qu'eau normale et échantillons soient pris à cette même température);

Cl_1 le titre d'un échantillon, obtenu à partir de cette eau normale et à l'aide des Tables de KNUDSEN

s_1 la densité correspondant à Cl_1 ;

Cl et s les chlorinités et densités vraies,

on a :

$$Cl = a \frac{N}{N - \alpha} \frac{s^2}{s}$$

Mais, en se servant des Tables, on applique la formule :

$$Cl_1 = a \frac{19,38}{19,38 - \alpha} \frac{1,02543}{s_1}$$

d'où :

$$Cl = Cl_1 \frac{N}{19,38} \frac{19,38 - \alpha}{N - \alpha} \frac{s^2}{1,02543} \frac{s_1}{s}$$

Il est aisé de vérifier que l'on peut prendre $\frac{s_1}{s} = 1$ et négliger les termes en α^2 . On a alors :

$$Cl = Cl_1 \frac{s^2}{1,02543} \left[1 - \alpha \left(\frac{1}{19,38} - \frac{1}{N} \right) \right]$$

Si nous négligeons le terme en α , nous avons :

$$Cl = Cl_1 \frac{s^2}{1,02543}$$

(*) Je compte revenir sur cette importante question dans une note ultérieure.

et nous faisons une erreur égale en valeur absolue à :

$$\varepsilon = \alpha Cl_1 \frac{s^2}{1,02543} \left(\frac{1}{19,38} - \frac{1}{N} \right).$$

Évaluons cette erreur pour $N = 21 \text{ ‰}$.

$$\varepsilon \leq Cl_1 \cdot 0,15 \cdot \frac{1,02766}{1,02543} \cdot \left(\frac{1}{19,38} - \frac{1}{21} \right) = 6,013 \cdot 10^{-4} \cdot Cl_1$$

(les Tables ne sont établies que pour $|\alpha| \leq 0,15$).

Pour $Cl_1 = 23 \text{ ‰}$, valeur maxima rarement atteinte

$$\varepsilon \leq 0,014.$$

En fait, il est rare que $|\alpha|$ atteigne sa limite supérieure de sorte qu'on est pratiquement assuré de ne pas faire une erreur supérieure en valeur absolue à $0,01 \text{ ‰}$.

La formule à appliquer est donc :

$$Cl = Cl_1 \frac{s^2}{1,02543} \text{ ou } Cl = Cl_1 \frac{1 + 1000 \rho'_{17,5}}{1,02674}$$

($\rho'_{17,5} = 26,74$ pour $Cl = 19,38 \text{ ‰}$; $\rho'_{17,5}$ est donné directement par les Tables).

Cela revient à multiplier Cl_1 par le rapport des densités des deux eaux normales. Bien entendu, dans une série de mesures, on n'aura à appliquer la formule que pour deux ou trois valeurs très différentes, l'interpolation étant facile pour les valeurs intermédiaires.

Reprenons l'exemple du début :

Eau normale M . $\rho'_{17,5} = 29,11$.

Échantillon X . Nous avons trouvé : $Cl_1 = 21,08$

$$Cl = 21,08 \frac{1,02911}{1,02674} = 21,13.$$

2°) On a conservé la minute des analyses (où se trouvent consignées les valeurs de α et de a). On pourra calculer exactement les nouvelles valeurs de Cl en appliquant la formule ci-dessus dans laquelle on tiendrait compte du terme en α . Mais il est plus facile dans ce cas de passer par l'intermédiaire d'une « eau normale virtuelle ».

Pour ce faire, on considère l'eau normale méditerranéenne comme un simple échantillon dont on connaît à l'avance le titre exact Cl et dont on se sera servi pour étalonner la solution de $\text{NO}_3 \text{ Ag}$. Cette solution étant étalonnée, on peut en connaître à l'avance le volume nécessaire pour neutraliser le contenu d'une pipette d'eau normale internationale ($19,38 \text{ ‰}$), d'où la valeur α que l'on aurait trouvé si l'on

s'était servi effectivement de cette eau normale internationale. Cette valeur α étant connue, il est facile de retrouver à l'aide des Tables les chlorinités exactes en fonction des valeurs de a .

Dans cette règle, l'eau normale méditerranéenne étant considérée comme un échantillon quelconque, sa chlorinité n'est plus N , mais Cl_i , la lecture correspondante n'est plus A mais a_i , et au lieu de poser $N - A = \alpha$, nous poserons : $Cl_i - a_i = k_i$.

On cherchera dans les Tables la valeur α pour laquelle a_i et k_i se correspondent. Cette valeur est unique. Une fois obtenue, il suffira de chercher, dans la colonne correspondante, la correction exacte k qui correspond à chaque valeur de a .

Reprenons l'exemple de tout à l'heure :

| | |
|----------------------------|----------------|
| Titre de l'eau normale M | $Cl_i = 21,09$ |
| Lecture correspondante | $a_i = 21,20$ |
| | $k_i = -0,11$ |

Si nous cherchons la colonne dans laquelle les valeurs $a = 21,20$ et $k = -0,11$ se correspondent, nous trouvons (p. 26) : $\alpha = -0,055$ d'où :

Titre exact de l'échantillon X :

| |
|------------------------|
| $a = 21,25$ |
| $k = -0,11$ |
| $Cl = 21,14 \text{ ‰}$ |

J'ai affirmé plus haut que la valeur α ainsi obtenue est unique. Au premier abord, cette affirmation semble toute gratuite car on arrive parfois à hésiter entre deux valeurs de α différentes de 0,005 et, suivant le choix, on peut avoir pour les chlorinités des valeurs différant entre elles de 0,01. Dans l'exemple ci-dessus, $k = -0,11$ se trouve compris dans deux intervalles différents de valeurs de a , l'intervalle (21,08-21,40) qui correspond à $\alpha = -0,055$ et l'intervalle (20,92-21,24) qui correspond à $\alpha = -0,060$. A la valeur $a = 21,25$ de l'échantillon X correspondraient alors les valeurs $k = -0,11$ pour $\alpha = -0,055$ et $k = -0,12$ pour $\alpha = -0,060$.

Cette ambiguïté provient de ce que les valeurs de k données dans les Tables sont arrondies à la 2^e décimale, une même valeur de k se trouvant correspondre à un ensemble de valeurs de a compris dans un certain intervalle. En fait, k est une fonction continue de a et à chaque valeur de a correspond une valeur et une seule de k . Celles, arrondies, données dans les Tables correspondent exactement aux valeurs médianes des intervalles respectifs; pour toute autre valeur de a , il faudrait, en principe, interpoler.

Pratiquement, lorsque a se trouve dans la région centrale d'un intervalle, on lui fera correspondre la valeur arrondie de k figurant dans les Tables; lorsque a est voisin de l'une des limites d'un intervalle, on prendra pour k la moyenne des deux valeurs qui encadrent cette limite.

Exemple (page 26) :

$$\alpha = -0,055$$

| a | k |
|-------|--------|
| 21,40 | |
| 21,08 | - 0,11 |
| 20,77 | - 0,10 |

$k = - 0,11$ correspond exactement à $a = 21,24$

$k = - 0,10$ correspond exactement à $a = 20,935$

En limitant les interpolations à 0,005, nous avons :

pour $a = 21,20$

$k = - 0,11$

pour $a = 21,10$

$k = - 0,105$

En appliquant cette règle de correspondance, toute ambiguïté se trouve levée dans le choix de α . En reprenant l'exemple de l'eau normale M où pour $a = 21,20$ et $k = - 0,11$ on avait apparemment le choix entre deux intervalles (21,08-21,40) et (20,92-21,24), on voit tout de suite que k n'ayant pas de troisième décimale, c'est l'intervalle qui comprend $a = 21,20$ dans sa partie centrale qu'il faut choisir, donc le premier, ce qui donne $\alpha = - 0,055$. A cette même valeur de a correspondrait, dans le deuxième intervalle la valeur $k = - 0,115$.

* * *

Revenons, brièvement, pour finir, sur le choix d'une solution étalon de NaCl. Ici aussi, il faudrait établir des tables appropriées. La densité d'une telle solution est, en effet, sensiblement plus faible que celle d'une eau de mer d'égale chlorinité. Si l'on prend $N = 19,38$ ‰ comme titre de la solution NaCl, on fait une erreur sur la densité s' ; si l'on choisit, au contraire, une solution de même densité que l'eau normale, le titre de cette solution diffèrera sensiblement de 19,38 ‰. Dans les deux cas, l'emploi des Tables de KNUDSEN conduit à des erreurs, importantes dans le premier, très faibles dans le second.

Les résultats des déterminations déjà effectuées à partir d'une telle solution pourraient être rectifiés en appliquant la formule :

$$Cl = Cl_x \frac{s'}{1,02543} \left[1 - \alpha \left(\frac{1}{19,38} - \frac{1}{N} \right) \right]$$

qui se simplifie dans les deux cas.

1^{er} CAS : $N = 19,38 \text{ ‰}$

$$Cl = Cl_r \frac{s'}{1,02543}$$

La densité d'une solution NaCl titrant 19,38 ‰, calculée d'après les «Tables Critiques Internationales» (Vol. III, pp. 79-80) est, à 20° C, $s' = 1,02102$; la même densité, calculée à partir de la formule de ROOT (I, X), est : $s' = 1,02106$; nous pouvons prendre la moyenne $s' = 1,02104$ sans que la faible incertitude sur cette valeur affecte même la troisième décimale des résultats.

La densité à 20° C de l'eau normale est, d'autre part : 1,02479, d'où :

$$Cl = Cl_r \frac{1,02104}{1,02479} = Cl_r \times 0,9963 = Cl_r (1 - 37 \cdot 10^{-4}).$$

Le terme correctif $37 \cdot 10^{-4} Cl_r$ atteint ici 0,08 pour $Cl_r = 21 \text{ ‰}$.

2^{me} CAS :

$$Cl = Cl_r - \varepsilon \text{ avec } \varepsilon = \alpha \left(\frac{1}{19,38} - \frac{1}{N} \right) Cl_r.$$

Il est aisé de démontrer que $|\varepsilon| \leq 0,02$, de sorte que l'on a simplement :

$$Cl = Cl_r \pm 0,02$$

Cette solution, qui a été préconisée par José GIRAL (VI), se révèle finalement la moins criticable. Les résultats des déterminations déjà effectuées à partir de cette méthode peuvent être conservés sans modification, les erreurs ne dépassant pas la limite fixée par la Conférence internationale pour l'Étude de la Mer (Stockholm, 1899), limite égale précisément à 0,02 ‰ et qui demeure toujours en vigueur.

BIBLIOGRAPHIE

- I. — BREMNER (Raymond W.), THOMPSON (Thomas G.) & UTTERBACK (Clinton L.). — Specific Gravities of pure and mixed salt solutions in the temperature range 0 to 25°. *Journal of the American Chemical Society*, 1938, **60**, 2616.
- II. — FORCH (Carl), KNUDSEN (Martin) und SÖRENSEN (S.P.L.). — Berichte über die chemische und physikalische Untersuchung des Seewassers und die Aufstellung der neuen Hydrographischen Tabellen. *Wissenschaftliche Meeresuntersuchungen*, Abteilung Kiel, N.F., 1902, **6**.
- III. — FREUNDLER (P.) et PILAUD (M^{lle} M.). — Sur l'eau normale méditerranéenne. — 1^{re} partie : Historique. Discussion des méthodes. Propositions. *Bulletin de la Station océanographique de Salammô*, n° 19, 1930.
- IV. — FREUNDLER (P.) et GAISNET-PILAUD (M.). — Sur l'eau normale méditerranéenne. — 2^{me} partie : Travail expérimental. Résultats. Conclusions. *Ibid.* n° 26, 1932.
- V. — GIRAL (José) et GILA (F.A.). — Sur l'emploi du chlorure de sodium comme étalon dans le dosage des halogènes dans l'eau de mer. *C.R. Ac. Sc.*, 1923, **176**, 1729.
- VI. — GIRAL (J.). — Quelques observations sur l'emploi de l'eau normale en océanographie. Conseil permanent international pour l'exploration de la mer. *Publications de circonstance*, n° 90, 1926.
- VII. — GIRAL (J.). — Eaux normales et relations hydrologiques. *Rapports et Procès-Verbaux des réunions de la Commission internationale pour l'exploration scientifique de la Mer Méditerranée*, II, 1927, 83.

- VIII. — KNUDSEN (Martin). — L'emploi de l'eau normale dans l'océanographie. Conseil permanent international pour l'exploration de la mer. *Publications de circonstance*, n° 87, 1925.
- IX. — MÉNAGER (M^{lle} Yv.). — Sur l'emploi du chlorure de sodium comme étalon dans les analyses d'eau de mer. *C.R. Ac. Sc.*, 1924, 179, 195.
- X. — ROOT (William (C.)). — An equation relating density and concentration. *Journal of the American Chemical Society*, 1933, 55, 851.
-

N° 980.

15 Novembre 1950.

BULLETIN
DE
L'INSTITUT OCÉANOGRAPHIQUE

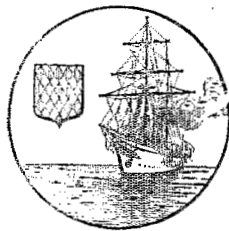
(Fondation ALBERT 1^{er}, PRINCE DE MONACO)

DU CHOIX D'UNE EAU NORMALE
POUR LA MÉDITERRANÉE

par

M. MENACHÉ

Chargé de Recherches
à l'Office de la Recherche Scientifique Outre-Mer



MONACO

B11486