



# Chimie et analytique équilibres ioniques

2<sup>e</sup> édition

Jean-Louis Burgot

Editions  
**TEC**  
& **DOC**

*Lavoisier*



# Chimie analytique et équilibres ioniques

2<sup>e</sup> édition

Jean-Louis Burgot

Docteur ès sciences pharmaceutiques et docteur ès sciences physiques  
Professeur honoraire de chimie analytique



11, rue Lavoisier  
F-75008 Paris

## Chez le même éditeur

*Méthodes instrumentales d'analyse chimique et applications –  
Méthodes chromatographiques, électrophorèses, méthodes spectrales  
et méthodes thermiques*

G. Burgot, J.-L. Burgot, 3<sup>e</sup> édition, 2011

*La cytométrie en flux*

X. Ronot, D. Grunwald, J.-F. Mayol, J. Boutonnat, coord., 2006

*Chimie analytique en solution – Principes et applications*

J.-L. Brisset, A. Addou, M. Draoui, D. Moussa, F. Abdelmalek, 2005

*Exercices de chimie organique*

O. Lafont, J. Mayrargue, M. Vayssière, C. Martin, S. Ménager, 2<sup>e</sup> édition, 2004

*Chimie générale – Cours et exercices résolus*

R. Didier, P. Grécias, 7<sup>e</sup> édition, 2004

*Chimie organique – Cours et exercices corrigés*

P. Grécias, 3<sup>e</sup> édition, 2004

*Génie de la réaction chimique – Traité de génie des procédés*

D. Schweich, coord., 2001



© LAVOISIER, 2011

ISBN : 978-2-7430-1360-8 (2<sup>e</sup> édition)

ISBN : 978-2-7430-0909-8 (1<sup>re</sup> édition)

Toute reproduction ou représentation intégrale ou partielle, par quelque procédé que ce soit, des pages publiées dans le présent ouvrage, faite sans l'autorisation de l'éditeur ou du Centre français d'exploitation du droit de copie (20, rue des Grands-Augustins, 75006 Paris), est illicite et constitue une contrefaçon. Seules sont autorisées, d'une part, les reproductions réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective d'autre part, les analyses et courtes citations justifiées dans le caractère scientifique ou d'information de l'œuvre dans laquelle elles sont incorporées (loi du 1<sup>er</sup> juillet 1992 – art. L. 122-4 et L. 122-5 et Code pénal art. 425).

# Table des matières

<b>Avant-propos de la première édition</b> .....	XXI
<b>Avant-propos de la deuxième édition</b> .....	XXIII

## *Première partie*

### **Généralités**

#### *Chapitre 1*

### **Généralités sur les solvants – Expressions de la composition des solutions**

1. Définitions .....	3
2. Les solvants moléculaires .....	3
3. Solvatation des substances dissoutes au sein d'un solvant moléculaire .....	4
4. L'eau solvant .....	5
5. L'expression de la composition des solutions .....	8
6. La quantité de substance .....	8
7. Les différentes expressions de la composition .....	8
8. Le passage des fractions molaires aux molalités et aux molarités .....	10

#### *Chapitre 2*

### **Rappels de thermodynamique chimique**

1. Le potentiel chimique .....	13
2. Variation d'enthalpie libre d'un système $\Delta G_{\text{syst}}$ accompagnant un processus et travail fourni par celui-ci .....	16
3. Enthalpie libre réactionnelle $\Delta_r G$ .....	18
4. Évolution d'une réaction chimique et conditions de l'équilibre .....	19
5. Conditions d'équilibre et loi d'action de masse .....	21
6. Potentiels chimiques et états standard .....	24
7. Réactions redox – couples redox .....	25
8. Description sommaire d'une cellule électrochimique : la pile Daniell .....	26
9. Force électromotrice d'une pile et travail maximal récupérable à partir d'une réaction chimique – Équation de Nernst .....	28
10. Potentiels d'électrodes .....	30
11. Additivité des enthalpies libres – Calcul de potentiels standard d'électrodes à partir d'autres potentiels standard .....	32

*Chapitre 3*  
**Activités et coefficients d'activité**

1. L'équilibre chimique – Loi d'action de masse et activités des espèces . . . . .	37
2. Signification physique d'une activité . . . . .	37
3. Force ionique d'une solution. . . . .	38
4. Relations entre activités et « concentrations » – Coefficients d'activité . . . . .	40
5. États standard et coefficients d'activité. . . . .	40
6. Différentes formes de la loi d'action de masse. . . . .	42
7. Conventions usuelles sur les activités. . . . .	43
8. Détermination des activités. . . . .	44
9. Calcul des coefficients d'activité et des activités . . . . .	44
10. La justification des équations de Debye et Hückel. . . . .	47

*Deuxième partie*  
**Réactions acide-base**  
**Applications analytiques**

*Chapitre 4*  
**Définitions des acides et des bases**

1. Définition d'Arrhenius . . . . .	51
2. Définition de Brønsted-Lowry . . . . .	52
3. Inexistence du proton en solution . . . . .	53
4. Acido-basicité selon Brønsted dans l'eau – Nature du proton hydraté. . . . .	54
5. Nomenclature . . . . .	55
6. Sur l'équivalence des théories d'Arrhenius et de Brønsted en solution aqueuse . . . . .	55
7. Autres théories des acides et des bases. . . . .	56

*Chapitre 5*  
**Forces des acides et des bases**

1. Aspects qualitatifs . . . . .	59
2. Aspects quantitatifs : constantes de dissociation acido-basique $K_a$ et $pK_a$ . . . . .	60
3. Dissociation de l'eau. . . . .	62
4. Inutilité de la notion de $K_b$ . . . . .	63
5. Notion de pH. . . . .	64
6. Cas d'un polyacide . . . . .	65
7. Diagrammes de distribution . . . . .	65
8. Constantes macroscopiques et microscopiques . . . . .	69
9. Domaines de prédominance des espèces. . . . .	71
10. Prédiction des réactions acide-base – Constante d'équilibre d'une réaction acide-base . . . . .	73
11. Échelle d'acidité dans l'eau . . . . .	74
12. Phénomènes acide-base en l'absence de solvant . . . . .	75
13. Le problème des valeurs de $pK_a$ des couples $H_3O^+/H_2O$ et $H_2O/OH^-$ dans l'eau . . . . .	75
14. Prédiction des réactions acide-base à l'aide des diagrammes de prédominance . . . . .	76
15. Nivellement des acides et des bases dans l'eau . . . . .	76

## Chapitre 6

### Calcul du pH des solutions aqueuses

1. Concentration analytique . . . . .	81
2. pH de l'eau pure . . . . .	82
3. pH d'une solution d'un acide fort . . . . .	82
4. pH d'une solution d'une base forte . . . . .	84
5. pH des solutions de sels d'acide fort et de base forte . . . . .	85
6. Loi de dilution d'Ostwald . . . . .	86
7. pH d'une solution d'un acide faible . . . . .	87
8. pH d'une solution d'une base faible . . . . .	92
9. pH d'un mélange d'acides forts . . . . .	95
10. pH d'un mélange de bases fortes . . . . .	96
11. pH d'un mélange d'un acide fort et d'un acide faible : recul d'ionisation . . . . .	96
12. pH d'un mélange d'une base forte et d'une base faible . . . . .	97
13. pH d'un mélange équimoléculaire d'un acide faible et d'une base faible . . . . .	97
14. pH de solutions de polyacides et de polybases . . . . .	98
15. pH d'une solution d'un monosel d'un diacide – pH d'une solution d'un ampholyte . . . . .	99
16. pH d'une solution d'un acide aminé . . . . .	100
17. pH d'un mélange de deux acides faibles . . . . .	104
18. pH d'un mélange d'un acide faible et de base faible en proportions quelconques : intérêt de la notion de réaction prépondérante . . . . .	105
19. Calcul du pH en tenant compte des activités . . . . .	109

## Chapitre 7

### Solutions tampon

1. pH d'une solution tampon avant addition d'un acide ou d'une base forte . . . . .	111
2. pH d'une solution tampon après addition de protons . . . . .	113
3. Mécanisme de l'effet tampon . . . . .	114
4. Capacité tampon ou pouvoir tampon . . . . .	115
5. Expression de la capacité tampon . . . . .	116
6. Domaine tampon . . . . .	118
7. Mélanges de plusieurs tampons . . . . .	118
8. Pouvoir tampon d'un polyacide . . . . .	120
9. Quelques tampons . . . . .	121

## Chapitre 8

### Généralités sur les titrages

1. Principe général des méthodes titrimétriques . . . . .	123
2. Terminologie . . . . .	124
3. Erreur de titrage . . . . .	125
4. Équivalents et solutions normales . . . . .	125
5. Différentes modalités d'un titrage . . . . .	127
6. Réactions chimiques mises en jeu et dénomination des titrages . . . . .	127
7. Conditions à souscrire pour la réalisation de titrages satisfaisants : réactions non stœchiométriques . . . . .	128
8. Matériel utilisé en titrimétrie . . . . .	129
9. Titrages et informatique – Tendances actuelles . . . . .	129

*Chapitre 9*  
**Indicateurs colorés de pH ou de neutralisation**

1. Généralités sur les indicateurs de pH . . . . .	131
2. Origine du changement de couleur . . . . .	132
3. Différents types d'indicateurs de pH. . . . .	133
4. Quelques indicateurs . . . . .	134
5. Conditions d'emploi des indicateurs. . . . .	135
6. Utilisation des indicateurs colorés . . . . .	138

*Chapitre 10*  
**Courbes de titrage acide-base**

1. Titrages acide-base – Terminologie . . . . .	139
2. Généralités sur les courbes de titrage acide-base – Fraction titrée . . . . .	139
3. Neutralisation d'un acide fort par une base forte et réciproquement . . . . .	141
4. Courbe de neutralisation d'un acide faible par une base forte . . . . .	147
5. Courbe de titrage d'une base faible par un acide fort . . . . .	151
6. Titrage d'un acide faible par une base faible . . . . .	152
7. Titrage d'un mélange d'acides forts par une base forte et inversement . . . . .	153
8. Titrages d'un mélange d'un acide fort et d'un acide faible par une base forte et inversement. . . . .	154
9. Titrage d'un mélange d'acides faibles par une base forte. . . . .	155
10. Titrage d'un polyacide par une base forte. . . . .	156
11. Titrage du monosel d'un diacide. . . . .	160

*Chapitre 11*  
**Titrages acide-base : aspects théoriques complémentaires**

1. Équation exacte de la courbe de titrage d'un acide fort par une base forte et inversement – Erreur de titrage . . . . .	163
2. Équation exacte de la courbe de titrage d'un acide faible par une base forte et inversement – Erreur de titrage . . . . .	165
3. Équations exactes des courbes de titrage de mélanges d'acides, de bases, de polyacides, de polybases, etc. . . . .	166
4. Précision des titrages acide-base et index de titrage . . . . .	166
5. Expressions de l'index de titrage . . . . .	168
6. Caractère quantitatif de la réaction de titrage . . . . .	169
7. Diagramme de Gran . . . . .	171

*Chapitre 12*  
**Réactions acide-base et analyse chimique**

1. Le concept de pH . . . . .	175
2. pH et opérations analytiques . . . . .	176
3. Acidité d'un milieu indice de sa pureté. . . . .	176
4. Choix des exemples de titrages acide-base . . . . .	176
5. Titrages directs de composés présentant un caractère acide . . . . .	177
6. Titrages directs de composés présentant un caractère basique . . . . .	183
7. Titrages en retour . . . . .	186
8. Titrages après réaction chimique ou après transformation . . . . .	188

*Troisième partie*  
**Phénomènes redox**

*Chapitre 13*  
**Généralités sur l'oxydoréduction**

1. Définitions . . . . .	201
2. Nombres d'oxydation . . . . .	205
3. Réactions redox et nombres d'oxydation . . . . .	207
4. Cas particuliers de réactions redox : réactions de dismutation et de rétrodismutation . . . . .	208
5. Équilibration des réactions redox . . . . .	209

*Chapitre 14*  
**Réactions redox et cellules électrochimiques**

1. Cellules électrochimiques et réactions redox : exemple de la pile Daniell. . . . .	211
2. Nature du courant électrique dans une cellule électrochimique . . . . .	215
3. Électron hydraté . . . . .	216
4. Cathode, anode et charges des électrodes . . . . .	217
5. Cellules électrochimiques et réversibilité . . . . .	218
6. Différents types d'électrodes. . . . .	219
7. Représentation conventionnelle des cellules électrochimiques . . . . .	220
8. Exemples de cellules . . . . .	221
9. Potentiels d'électrodes – Loi de Nernst . . . . .	222
10. Potentiels standard d'électrodes et potentiels standard de réduction de quelques couples Redox A 298 K . . . . .	226
11. Potentiel d'une cellule électrochimique à courant nul – Convention . . . . .	230
12. Potentiels formels . . . . .	231

*Chapitre 15*  
**Prévision des réactions redox**

1. Phénomènes redox et acidité. . . . .	235
2. Phénomènes redox, complexation et précipitation . . . . .	239
3. Prévision qualitative des réactions redox d'après les valeurs des potentiels standard . . . . .	244
4. Insuffisance éventuelle de la règle fondée sur l'utilisation des potentiels standard pour la prévision des réactions redox . . . . .	245
5. Sens de l'évolution et caractère quantitatif d'une réaction redox . . . . .	247
6. Aspects cinétiques de la prévision des réactions redox . . . . .	250

*Chapitre 16*  
**Prévision des réactions Redox à l'aide de constructions graphiques**

1. Domaines de prédominance des formes Ox et Red d'un couple . . . . .	253
2. Prévision qualitative des réactions Redox à partir de la connaissance des domaines de prédominance. . . . .	256
3. Diagrammes de Frost . . . . .	259
4. Diagrammes E/pH ou diagrammes de Pourbaix . . . . .	263

5. Un exemple d'application analytique des diagrammes de Pourbaix .....	268
6. Extension des diagrammes de Pourbaix .....	269

### Chapitre 17

#### Calcul du potentiel de solutions contenant plusieurs couples redox : généralités sur les titrages redox

1. Potentiel d'équilibre et potentiel d'électrode .....	271
2. Potentiel d'une solution ne contenant qu'un seul couple redox .....	272
3. Cas général : potentiel d'équilibre d'une solution contenant deux couples redox	272
4. Détermination par voie graphique des concentrations Red et Ox d'un couple à partir du potentiel d'équilibre de la solution .....	275
5. Cas particulier : un échange de proton ou d'un ligand accompagne l'échange d'électrons .....	276
6. Cas où l'un des produits ou réactifs de la réaction bilan est polynucléaire ....	277
7. Potentiel d'une solution où il y a formation d'un amphotère .....	278
8. Potentiel d'une solution résultant du mélange d'une forme réduite polyfonctionnelle et d'une forme oxydée d'un autre couple .....	280
9. Potentiel d'une solution résultant du mélange de deux formes réduites appartenant à deux couples différents et d'une forme oxydée d'un troisième couple .....	281
10. Généralités sur les titrages redox .....	282
11. Condition thermodynamique de la réussite d'une réaction de titrage redox. ....	283
12. Conditions cinétiques requises pour une réaction de titrage redox. ....	284
13. Indication du point équivalent d'un titrage redox .....	284
14. Considérations générales sur les indicateurs internes redox .....	285
15. Quelques indicateurs redox internes .....	286

### Chapitre 18

#### Étude de quelques courbes de titrage Redox

1. Étude de la courbe de titrage de l'ion ferreux par l'ion cérique : exemple le plus simple d'un titrage symétrique .....	291
2. Quelques considérations complémentaires concernant les titrages symétriques – Erreur de titrage. ....	296
3. Étude de la courbe de titrage de l'ion stannique par l'ion chromeux – Généralisation à tous les titrages dissymétriques .....	300
4. Titrages redox où il y a échange simultané d'électrons et de protons ou d'autres particules .....	304
5. Cas où le potentiel au point équivalent dépend de la concentration d'un des réactifs .....	305
6. Titrage de l'ion hypovanadeux par l'ion permanganate .....	309
7. Titrage d'un mélange .....	314

### Chapitre 19

#### Oxydoréductimétrie – Iodométrie

1. Oxydoréductimétrie .....	321
2. Définitions des méthodes de titrage impliquant l'utilisation ou la formation de diiode .....	322
3. Quelques propriétés physico-chimiques du diiode .....	323

4. Domaines de prépondérance de certaines espèces de l'iode . . . . .	323
5. Intérêts du couple $I_2/I^-$ en titrimétrie . . . . .	325
6. Réaction de base de l'iodométrie . . . . .	327
7. Solutions titrées de diiode . . . . .	328
8. Les solutions titrées de thiosulfate . . . . .	330
9. Exemples de dosages par iodométrie ( <i>direct iodometry</i> ) . . . . .	333
10. Exemples de dosages par iodimétrie ( <i>indirect iodometry</i> ) . . . . .	343

### Chapitre 20

## Iodométrie en milieu alcalin, iodatométrie, périodimétrie et bromométrie

1. Iodométrie en milieu alcalin . . . . .	351
2. Iodatométrie . . . . .	356
3. Périodimétrie . . . . .	361
4. Bromatométrie – Hypobromométrie et bromométrie . . . . .	368

### Chapitre 21

## Manganimétrie – Chromimétrie – Cérimétrie

1. Manganimétrie . . . . .	379
2. Chromimétrie . . . . .	390
3. Cérimétrie . . . . .	395
4. Autres méthodes de titrage oxydoréductométrique . . . . .	402

### Chapitre 22

## Quelques applications des réactions redox en analyse qualitative

1. Analyse organique . . . . .	403
2. Analyse minérale . . . . .	410

### Quatrième partie

## Phénomènes de complexation Applications analytiques

### Chapitre 23

## Définitions générales concernant les complexes Règles de nomenclature et d'écriture

1. Définition générale des complexes . . . . .	420
2. Les complexes : composés résultant de l'interaction entre espèces qui donnent des électrons et d'autres qui en acceptent . . . . .	420
3. Limites de l'ensemble des complexes . . . . .	421
4. Écriture et nomenclature systématique des complexes . . . . .	423
5. Charge électrique des ions complexes . . . . .	424

*Chapitre 24***Quelques éléments de la chimie des complexes**

1. Isolement des complexes. . . . .	425
2. Quelques ligands rencontrés dans les complexes classiques . . . . .	426
3. Quelques aspects de la chimie des complexes . . . . .	429
4. État des ions en solution et conséquences. . . . .	432

*Chapitre 25***Stabilité des complexes –****Quelques éléments de la cinétique de formation des complexes**

1. Définition des complexes dans le contexte de l'analyse. . . . .	435
2. Stabilité des complexes : complexes parfaits et imparfaits. . . . .	436
3. Constantes de formation ou de stabilité des complexes . . . . .	437
4. Méthodologie générale de détermination des constantes de stabilité . . . . .	439
5. Exemples de calculs réalisés avec les constantes de stabilité . . . . .	440
6. Diagramme de distribution . . . . .	443
7. Courbe de formation . . . . .	445
8. Les complexes : composés donneurs de particules. . . . .	445
9. Facteurs influençant la stabilité des complexes . . . . .	450
10. Stabilité des chélates – Effets chélate et macrocyclique. . . . .	452
11. Cinétique de formation des complexes : complexes labiles et inertes . . . . .	455

*Chapitre 26***Superposition d'équilibres divers à l'équilibre de complexation**

1. Superposition de plusieurs équilibres de complexation . . . . .	457
2. Un cas particulier important : formation de complexes hydroxo, oxo, etc. Hydrolyse des ions métalliques. . . . .	458
3. Formation de complexes hydroxopolynucléaires – Polymérisation . . . . .	470
4. Acidité de la solution et pouvoir complexant des ligands. . . . .	473

*Chapitre 27***Constantes conditionnelles**

1. Les espèces en présence lors du titrage d'un ion métallique par le tétraanion de l'acide éthylènediaminotétraacétique . . . . .	479
2. Constantes conditionnelles et coefficients de réactions parasites . . . . .	480
3. Exemples de calcul de constantes conditionnelles . . . . .	483
4. Variation quantitative des coefficients $\alpha$ . . . . .	485
5. Constantes conditionnelles, masquage, complexations sélectives en présence de plusieurs ions métalliques . . . . .	488
6. Constantes conditionnelles et calcul des concentrations des différentes espèces en solution . . . . .	488
7. Cas des indicateurs métallochromes . . . . .	491
8. Extensions de la notion de constante conditionnelle. . . . .	494
9. Sur l'apport de la notion de constante conditionnelle. . . . .	495

*Chapitre 28*  
**Complexométrie I :**  
**mercurimétrie (méthode de Votocek-Dubsky)**

1. Difficulté majeure rencontrée lors de la mise en œuvre de titrages par complexation . . . . .	497
2. Mercurimétrie – Méthode de Votocek-Dubsky . . . . .	499

*Chapitre 29*  
**Complexométrie II : titrages par l'edta**

1. Quelques propriétés de l'edta . . . . .	507
2. Courbe de titrage direct d'un ion métallique par l'edta . . . . .	511

*Chapitre 30*  
**Complexométrie III :**  
**indicateurs métallochromes et différents types de titrages par l'edta**

1. Principaux indicateurs métallochromes . . . . .	521
2. Types de titrages par l'edta . . . . .	526
3. Détermination des anions par l'edta . . . . .	534
4. Autres complexons . . . . .	535

*Chapitre 31*  
**Applications de la formation de complexes en analyse minérale**

1. Analyse minérale qualitative . . . . .	539
2. Analyse minérale quantitative . . . . .	561

*Chapitre 32*  
**Applications de la formation de complexes à l'analyse organique**

1. Formation de complexes avec $\text{Fe}^{3+}$ et $\text{Fe}^{2+}$ . . . . .	567
2. Formation de complexes avec $\text{Cu}^{2+}$ . . . . .	581
3. Formation de complexes avec $\text{Ag}^+$ . . . . .	588
4. Formation de complexes avec $\text{Co}^{2+}$ . . . . .	589
5. Formation de complexes avec $\text{Hg}^{2+}$ . . . . .	592
6. Formation de complexes divers et applications analytiques . . . . .	593

*Cinquième partie***Phénomènes de précipitation  
Applications analytiques***Chapitre 33***Solubilités intrinsèque, ionique et totale – Produit de solubilité  
Précipitation**

- |   |     |
|---|-----|
| 1. Produit de solubilité et solubilité intrinsèque . . . . .                    | 601 |
| 2. Généralisation du concept de produit de solubilité . . . . .                 | 602 |
| 3. Justification thermodynamique du concept de produit de solubilité . . . . .  | 603 |
| 4. Solubilité intrinsèque, produit de solubilité et solubilité totale . . . . . | 605 |
| 5. Difficultés rencontrées lors du calcul de la solubilité . . . . .            | 609 |

*Chapitre 34***Influence de la force ionique et de la présence d'ions communs  
sur la solubilité – Superposition de plusieurs équilibres  
de précipitation**

- |   |     |
|---|-----|
| 1. Influence de la force ionique sur la solubilité . . . . .                                  | 611 |
| 2. Effet d'ion commun : recul de précipitation . . . . .                                      | 614 |
| 3. Superposition de deux équilibres de précipitation – Séparation par précipitation . . . . . | 620 |

*Chapitre 35***Solubilité et pH**

- |  |     |
|--|-----|
| 1. Solubilité des solutés à caractère acide ou basique en fonction du pH . . . . . | 623 |
| 2. Solubilité des sels peu solubles en fonction du pH . . . . .                    | 629 |
| 3. Précipitation fractionnée des ions en mélange en fonction du pH . . . . .       | 639 |

*Chapitre 36***Précipitation et complexation**

- |  |     |
|--|-----|
| 1. Dissolution d'un précipité par complexation de l'ion métallique le constituant –<br>Généralités . . . . . | 651 |
| 2. Dissolution d'un précipité par complexation – Aspects quantitatifs . . . . .                              | 652 |
| 3. Dissolution d'un précipité par complexation – Aspects quantitatifs plus élaborés . . . . .                | 654 |
| 4. Destruction d'un complexe par formation d'un précipité . . . . .  | 661 |
| 5. Séparation par complexation et précipitation . . . . .  | 664 |

*Chapitre 37***Étude théorique de quelques courbes de titrage par précipitation**

- |  |     |
|--|-----|
| 1. Titrage symétrique : titrage d'un ion halogénure par l'ion $\text{Ag}^+$ et inversement . . . . . | 667 |
| 2. Titrages dissymétriques . . . . .   | 675 |

*Chapitre 38***Méthodes titrimétriques impliquant la précipitation**

1. Argentométrie . . . . .	679
2. Argentométrie en milieu acide : méthode de Charpentier-Volhard . . . . .	680
3. Argentométrie en milieu neutre ou faiblement alcalin : méthode de Mohr . . . . .	683
4. Argentométrie en milieu neutre ou faiblement acide : méthode de Fajans . . . . .	686
5. Méthode de Liebig-Denigès . . . . .	687
6. Autres méthodes par précipitation . . . . .	690

*Chapitre 39***Gravimétrie par précipitation**

1. Principe et quelques définitions . . . . .	691
2. Conditions de la réussite d'un dosage gravimétrique . . . . .	692
3. Insolubilité du précipité dans le milieu dans lequel il se forme . . . . .	693
4. Composition du précipité – Impuretés d'un précipité . . . . .	694
5. Obtention d'un précipité convenable . . . . .	698
6. Technique de la précipitation homogène . . . . .	700
7. Le facteur gravimétrique . . . . .	702
8. Sensibilité de la gravimétrie . . . . .	704
9. Quelques aspects pratiques . . . . .	705
10. Quelques caractéristiques de la gravimétrie par précipitation . . . . .	706

*Chapitre 40***Quelques applications du phénomène de précipitation en analyses qualitative et quantitative, minérale et organique**

1. Argentométrie . . . . .	709
2. Autres méthodes titrimétriques invoquant le phénomène de précipitation . . . . .	717
3. Gravimétrie . . . . .	719
4. Analyse organique qualitative . . . . .	724
5. Analyse qualitative minérale . . . . .	728

*Sixième partie***Milieus non aqueux  
Phénomènes acide-base***Chapitre 41***Généralités  
Classifications des solvants**

1. Classifications générales des solvants . . . . .	734
2. Classification des solvants suivant leur caractère dissociant . . . . .	734
3. Classification des solvants du point de vue de l'acido-basicité . . . . .	734
4. Pouvoir prototropique du solvant . . . . .	735

*Chapitre 42***Solvants dissociants et peu dissociants – Paires d'ions  
Conséquences**

1. Définition d'une paire d'ions . . . . .	737
2. Mise en évidence de l'existence de paires d'ions . . . . .	738
3. Rôle de la constante diélectrique du solvant dans la dissociation des paires d'ions . . . . .	740
4. Constantes d'association des paires d'ions . . . . .	741
5. Paires d'ions dans l'eau . . . . .	742
6. Distinction entre ionisation et dissociation . . . . .	742
7. Rappels : les paires d'ions en chimie analytique . . . . .	743

*Chapitre 43***Insuffisances de l'eau solvant en titrimétrie**

1. Pouvoir de dissolution réduit des composés organiques . . . . .	745
2. Effets de nivellement . . . . .	745
3. Mauvais positionnement de certains couples acide-base sur l'échelle d'acidité dans l'eau . . . . .	746
4. Explications . . . . .	747

*Chapitre 44***Acido-basicité dans les solvants moléculaires amphiprotoniques  
de haute constante diélectrique**

1. Généralités sur ces solvants . . . . .	749
2. Théorie des phénomènes acide-base . . . . .	750
3. Positionnement de la force d'un même couple acide-base dans deux solvants différents : niveaux d'acidité absolue obtenus dans les solvants . . . . .	752
4. Niveaux d'acidité obtenus dans les solvants : cas du méthanol et de l'éthanol . . . . .	753
5. Quelques valeurs pKa dans l'éthanol et le méthanol, conséquences analytiques et quelques applications . . . . .	753
6. Explications à partir de la théorie de Born . . . . .	755

*Chapitre 45***Acido-basicité dans l'acide acétique anhydre**

1. Généralités . . . . .	757
2. État des acides et des bases dans l'acide acétique . . . . .	759
3. Conséquences . . . . .	760
4. Comportement particulier des indicateurs colorés . . . . .	762
5. Échelles d'acidité et échelle d'acidité unique . . . . .	763
6. Acidité absolue dans l'acide acétique anhydre . . . . .	765
7. Conséquences analytiques et quelques applications . . . . .	765
8. Exemples de courbes de titrage . . . . .	766
9. Étude d'une courbe de titrage en milieu acide acétique anhydre : valeurs du pH en quelques points remarquables . . . . .	767
10. Étude théorique des courbes de titrage . . . . .	770

*Chapitre 46***Phénomènes acide-base dans divers solvants**

1. Autre solvants amphiprotiques . . . . .	773
2. Solvants moléculaires protophiles et non protogènes . . . . .	774
3. Solvants inertes . . . . .	776
4. Mélanges de solvants . . . . .	776

*Chapitre 47***Exemples d'applications de titrages en milieux non aqueux :  
indication des points équivalents**

1. Exemples d'applications . . . . .	779
2. Indication des points équivalents . . . . .	782

*Chapitre 48***Acidité absolue**

1. Intérêt du concept d'acidité absolue . . . . .	785
2. Échelle d'acidité absolue . . . . .	786
3. Coefficient d'activité de solvation . . . . .	786
4. Relation entre les valeurs des constantes d'un même équilibre chimique dans deux solvants différents . . . . .	787
5. Détermination des coefficients d'activité de solvation . . . . .	788
6. Utilisation des fonctions de Hammett . . . . .	790
7. Obtention des niveaux d'acidité <i>via</i> les valeurs de pKa des couples . . . . .	794
8. Domaines d'acidité absolue accessibles dans certains solvants . . . . .	795

<b>Appendices</b> . . . . .	797
-----------------------------	-----

<b>Index</b> . . . . .	815
------------------------	-----



# *Avant-propos*

## *de la première édition*

De nombreuses opérations de l'analyse chimique sont réalisées en solution, en particulier en solution aqueuse. L'eau étant un solvant dissociant et ionisant, les réactions chimiques en jeu sont en général des réactions ioniques. D'autre part, l'expérience montre qu'elles doivent le plus souvent être réalisées jusqu'à leur terme naturel – c'est-à-dire jusqu'à l'équilibre – pour que des conclusions analytiques pertinentes puissent être tirées.

Un des grands attraits de la chimie analytique en solution aqueuse est qu'elle peut être mise systématiquement en équations mathématiques avec formation de systèmes en principe toujours solubles.

Parce qu'ils ne se révèlent pas toujours faciles à résoudre, ils incitent à utiliser des moyens informatiques ou à élaborer des simplifications pertinentes. Sans doute l'adoption de ces dernières est-elle la plus difficile à réaliser pour quiconque ne domine pas cette discipline. Il est judicieux, dans un premier temps, d'écrire systématiquement les systèmes d'équations obligatoirement vérifiées. Ceux-ci permettent, dans un deuxième temps, de guider le choix des simplifications raisonnables à réaliser. Leurs résultats peuvent être alors, dans un troisième temps, confrontés à l'expérience.

En bref, c'est l'existence d'une judicieuse balance entre, d'une part, les aspects théoriques liés à la pose des équations mathématiques obligatoirement vérifiées et, d'autre part, les aspects purement expérimentaux qui fait le grand intérêt académique de la chimie analytique des solutions. Elle en fait une discipline dont la démarche intellectuelle est aussi proche du domaine de la physique que de celui de la chimie. D'ailleurs, l'IUPAC n'affirme-t-elle pas que la chimie analytique est une branche de la chimie physique ? C'est l'un des buts de cet ouvrage d'en fournir une illustration.

La chimie analytique est l'étude des phénomènes physiques et chimiques appliqués en analyse chimique. Les deux disciplines ne doivent donc pas être confondues. Néanmoins, de nombreux exemples tirés du domaine de l'analyse chimique sont donnés en application. Ils sont tirés des domaines des analyses minérale, organique voire biochimique. Une large place enfin est réservée à l'analyse des principes actifs médicamenteux.

Je tiens à remercier tout particulièrement monsieur Maurice Bernard, doyen honoraire de la faculté des sciences de Caen, pour ses suggestions et conseils précieux, nés du profond recul qu'il possède sur les sciences

physico-chimiques. Je remercie également madame Gwenola Burgot, professeur de chimie analytique à la faculté de pharmacie de l'université de Rennes 1 et monsieur Gabriel Gorre, titulaire de la chaire supérieure de physique du lycée Joliot-Curie de Rennes, pour leur lecture du manuscrit. Enfin, l'auteur tient à affirmer toute sa gratitude à Madame Annick Simon-Malard pour la diligence, le zèle et le dévouement qu'elle a manifestés durant la préparation de ce manuscrit.

Jean-Louis Burgot  
Rennes-Avranches, août 2006

# *Avant-propos*

## *de la deuxième édition*

L'analyse chimique en solution ne se pratique pas uniquement en milieux aqueux. De nombreux solvants sont également utilisés et nous sommes loin d'avoir épuisé toutes les possibilités surtout si l'on tient compte de l'infinité de mélanges possibles en proportions variables qu'il reste à tester. Certes, à l'heure actuelle, le nombre de publications dans ce domaine semble réduit. Qu'à cela ne tienne ! Je pense qu'il s'agit de la rançon du succès. Il suffit pour s'en convaincre de considérer, par exemple, les diverses pharmacopées pour se rendre compte du nombre d'applications auxquelles conduit déjà l'utilisation des milieux non aqueux depuis plus de quarante ans. Les plus nombreuses consistent en des titrages protométriques. C'est la raison pour laquelle nous n'envisageons que ces derniers dans cet ouvrage.

Les titrages protométriques en milieux non aqueux sont parfois difficiles à rationaliser et à justifier d'un point de vue mathématique, s'ils le sont. Dans ce cas, il faut faire appel là aussi à des équilibres ioniques et à d'autres types d'équilibres dont on ne tient pas compte usuellement dans l'eau. Eux aussi peuvent se mettre en équations et les résultats des calculs traduisent aussi la réalité des titrages.

Autant de raisons qui justifient à mes yeux l'addition de la sixième et nouvelle partie.

Par ailleurs, nous avons quelque peu modifié l'édition précédente en y introduisant des appendices explicitant certains calculs.

Jean-Louis Burgot  
Rennes, mars 2011



La nouvelle édition de **Chimie analytique et équilibres ioniques** traite de tous les grands types d'équilibres ioniques mis en jeu lors d'opérations analytiques qualitatives et quantitatives en solution aqueuse (équilibres acide-base, redox, de complexation et de précipitation). Mais l'analyse chimique en solution se pratique également en milieu non aqueux, c'est pourquoi l'ouvrage a été augmenté d'une sixième et nouvelle partie dans laquelle sont étudiés les phénomènes acide-base dans divers solvants (solvants moléculaires amphiprotiques de haute constante diélectrique, acide acétique anhydre, solvants inertes...).

L'ouvrage aborde également les grands principes de la composition des solutions, quelques aspects thermodynamiques fondamentaux et, enfin, le concept d'activité.

Il est construit selon deux angles à vocation complémentaire :

- une *approche pédagogique* : les équations mathématiques reliant les concentrations (activités) des différentes espèces participant aux équilibres sont systématiquement données et de nombreux exercices et problèmes avec leurs solutions sont proposés au fur et à mesure. Ils permettent d'appliquer immédiatement la stratégie évoquée. De plus, cette nouvelle édition propose en appendices l'explicitation de certains calculs comme les index de titrage ;
- une *approche pluridisciplinaire* : de nombreuses applications sont présentées. Elles se situent dans le domaine de la chimie inorganique mais aussi, ce qui est plus original, dans ceux de la chimie organique, voire de la biochimie. Une large part est faite à l'explication des dosages de principes actifs médicamenteux.

Par le nombre et la diversité des exemples présentés et commentés, cette deuxième édition de **Chimie analytique et équilibres ioniques** s'adresse à tous les praticiens de l'analyse chimique : techniciens et ingénieurs dans les domaines de l'agroalimentaire, de l'environnement, de la répression des fraudes, de la toxicologie analytique, de la pharmacie. Elle s'adresse également aux pharmaciens des hôpitaux, et aux médecins et pharmaciens biologistes.

Par sa démarche pédagogique et l'approche des calculs qui est développée, l'ouvrage est également destiné aux étudiants de chimie de tous les niveaux universitaires ainsi qu'à ceux préparant les grandes écoles scientifiques.

**Jean-Louis Burgot**, docteur ès sciences pharmaceutiques, docteur ès sciences physiques, est professeur honoraire de chimie analytique. Il est également le coauteur de **Méthodes instrumentales d'analyse chimique et applications** paru chez le même éditeur.



9 782743 013608