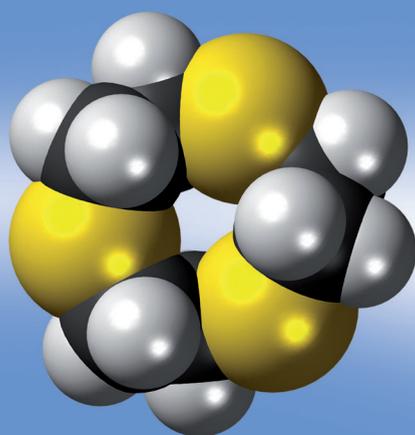


Chimie analytique en solution

PRINCIPES ET APPLICATIONS

2^e ÉDITION



Jean-Louis Brisset

Ahmed Addou • Mustapha Draoui

David Moussa • Fatiha Abdelmalek

Editions
TEC
& **DOC**

Lavoisier

Chimie analytique en solution

Principes et applications

2^e édition

Jean-Louis Brisset
Ahmed Addou
Mustapha Draoui
David Moussa
Fatiha Abdelmalek



11, rue Lavoisier
F-75008 Paris

Chez le même éditeur

Chimie analytique et équilibres ioniques

J.-L. Burgot, 2^e édition, 2011

Dictionnaire de la chimie et de ses applications

C. Duval, R. Duval, J.-C. Richer, 2010

Exercices de chimie organique

O. Lafont, J. Mayrargue, M. Vayssière, C. Martin, S. Ménager, 2^e édition, 2004

Chimie générale – Cours et exercices résolus

R. Didier, P. Grécias, 7^e édition, 2004

Chimie organique – Cours et exercices corrigés

P. Grécias, 3^e édition, 2004

Génie de la réaction chimique – Traité de Génie des procédés

D. Schweich, coord., 2001

La chimie analytique – Mesure et société

Rapport sur la science et la technologie de l'Académie des sciences, n° 6

C. Amatore (animateur), B. Blanzat (rapporteur), 2000

Compendium de terminologie chimique – Recommandations IUPAC et lexique anglais/français

J.-C. Richer, 1999



© LAVOISIER, 2011

ISBN : 978-2-7430-1377-6

ISBN : 2-7430-0780-X (1^{re} édition)

Toute reproduction ou représentation intégrale ou partielle, par quelque procédé que ce soit, des pages publiées dans le présent ouvrage, faite sans 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^{er} juillet 1992 – art. L. 122-4 et L. 122-5 et Code pénal art. 425).

Les auteurs

Fatiha Abdelmalek

professeur à l'université de Mostaganem (Algérie)

Ahmed Addou

professeur à l'université de Mostaganem (Algérie)

Jean-Louis Brisset

professeur émérite à l'université de Rouen (France)

Mustapha Draoui

professeur à l'université Mohammed V-Souissi de Rabat (Maroc)

David Moussa

docteur en chimie, chercheur à l'université de Rouen (France)

Avant-propos

La chimie analytique en solution reste une formation de base dans le cursus universitaire des sciences exactes et des technologies. La discipline est essentielle du fait qu'elle trouve des applications dans des domaines aussi variés que la chimie fine (réactions en milieu solvant), les polymères, l'environnement (un des grands problèmes actuels de société est l'approvisionnement en eau) ou la biologie.

L'origine de l'ouvrage réside dans une étroite collaboration entre les auteurs appartenant aux universités de Rouen, de Mostaganem et de Rabat. Ils ont décidé de rassembler leurs connaissances et leurs expériences dans le domaine de la chimie analytique en solution, et de les mettre à la disposition des étudiants de différentes filières et d'horizons divers.

Pourquoi ce livre ?

Ce livre veut être un outil qui réponde au mieux aux préoccupations des étudiants qui souhaitent se familiariser avec la chimie en solution et la maîtriser dans un souci d'acquisition de connaissances et/ou d'applications. En réponse à ces attentes, les auteurs ont réalisé cet ouvrage avec un double objectif :

- mettre à la disposition de l'étudiant les outils indispensables et les principales approches à la compréhension de la chimie analytique en solution ;
- être en conformité avec la politique généralisée de l'application de la refonte de la licence-master-doctorat (LMD) opérationnelle déjà dans plusieurs pays francophones dont la France, l'Algérie et le Maroc.

À qui s'adresse-t-il ?

- aux étudiants de licence et master de chimie principalement, mais certains développements peuvent apporter un complément d'information sur des points spécifiques, tels que la chimie en milieu non aqueux, auxquels ingénieurs et pharmaciens sont particulièrement sensibles ;

- aux étudiants des tronc communs des sciences exactes et de technologies ;
- aux étudiants des filières biomédicales ;
- aux ingénieurs de chimie industrielle ;
- aux enseignants et aux industriels.

Que contient-il ?

La structure de l'ouvrage tient compte des différents niveaux et filières. De simples rappels de notions puis un approfondissement des connaissances conduisent graduellement le lecteur à tester ses connaissances par la résolution des textes d'application.

La première partie rappelle des notions fondamentales de thermodynamique en insistant sur la notion essentielle d'équilibre, et elle présente les caractères généraux des liquides et solvants.

Les trois parties suivantes sont centrées sur les *équilibres homogènes* avec une attention particulière portée aux milieux non aqueux.

La deuxième partie examine les échanges de protons. Elle traite de la mesure de l'acidité et des échelles d'acidité. Elle insiste sur la réactivité à partir des relations quantitatives et de représentations graphiques. Les titrages des acides par des bases, les milieux tampons, les indicateurs colorés et les polyacides complètent cette partie dans un souci de maîtrise des applications de pH-métrie.

Troisième partie : complexation. La généralisation par Lewis du concept de couple acido-basique mène à celui d'accepteur-donneur de ligand, donc à celui de complexes. Un préambule (chapitre 11) est consacré aux généralités et à l'aspect structural avant que ne soit examinée la réactivité qui s'articule autour des équilibres de formation (constantes, zones de prépondérance, diagrammes de Sbrodj) et des échelles d'acidités (Drago-Klopman, HSAB...).

La quatrième partie, consacrée aux échanges d'électrons et à l'oxydo-réduction couvre de façon aussi complète que possible, des simples définitions du nombre d'oxydation aux piles, aux prévisions des réactions, aux titrages et aux indicateurs redox. Elle examine l'influence de l'acidité, de la complexation et de la précipitation sur l'oxydoréduction. Cette deuxième édition est enrichie d'un examen plus détaillé des réactions physicochimiques *en milieux non aqueux* et d'exemples de manipulation.

La cinquième partie traite d'équilibres hétérogènes (précipitation et extraction), autres équilibres en rapport direct avec les solutions et d'importance majeure pour réaliser les séparations préalables aux analyses.

Comment l'utiliser ?

Nous avons proposé des applications sous forme d'exercices et de problèmes avec réponses groupés en chapitres en fin de chaque grande section. Le lecteur peut ainsi tester et contrôler à tout moment compréhension et assimilation du

cours en essayant de résoudre en premier les exercices assez simples et passer graduellement à des textes plus difficiles : des problèmes, souvent extraits d'archives d'examens. Pour faciliter la transition, la difficulté des problèmes est graduée en trois niveaux.

Les auteurs ont conscience que l'ouvrage présente des lacunes et probablement – comme tout texte imprimé – des erreurs. Ils assurent leurs collègues et lecteurs que toute critique constructive sera bienvenue et les en remercient.

Sommaire

Les auteurs	III
Avant-propos	V

Partie 1

Rappels succincts de thermodynamique. Introduction aux liquides et aux solvants

Chapitre 1

Brefs rappels de thermodynamique	3
1. Premier principe	3
2. Deuxième principe	3
3. Fonction enthalpie libre (ou énergie libre de Gibbs).....	3
3.1. Potentiel chimique μ d'un gaz parfait	4
3.2. Expression du potentiel électrochimique	4
3.3. Conditions d'équilibre	4
3.4. Relation de Gibbs-Duhem	4
3.5. Potentiel chimique d'un gaz réel.....	5
4. Potentiel chimique en phase liquide.....	7
4.1. Introduction.....	7
4.2. Solutions idéales (application de la loi de Raoult)	10
4.3. Loi de Henry. Modèle des solutions infiniment diluées.....	11
4.4. Potentiel chimique d'une solution réelle	12
5. Activité des électrolytes	14
5.1. Introduction.....	14

5.2. Modèle. Écart au modèle	15
5.3. Grandeurs moyennes.....	16
5.4. Coefficients d'activité. Théorie de Debye-Hückel	18
5.5. Applications aux équilibres ioniques	25
Documentation complémentaire	27

Chapitre 2

Notions sur les liquides et les solvants	29
1. Interactions moléculaires dans les liquides	29
1.1. Forces de Van der Waals.....	30
1.2. Liaisons hydrogène	31
1.3. Conclusion	31
2. Notions de solvant	31
2.1. Introduction thermodynamique.....	31
2.2. Classification des solvants.....	36
2.3. Propriétés des solvants	38
2.4. Interactions soluté-solvant (cas de H ₂ O)	40
2.5. Propriétés chimiques du solvant H ₂ O	41
Documentation complémentaire	42

Chapitre 3

Thermodynamique : Exercices et solutions	43
1. Énoncés	43
2. Solutions.....	47

Chapitre 4

Thermodynamique : Problème et solution	55
1. Énoncé.....	55
2. Solution	57

Partie 2

Réactions acide base de Bronsted

Chapitre 5

Généralités	63
1. Bref historique des concepts d'acidité	63
2. Définitions	65

2.1. Réactions acide-base	66
2.2. Produit ionique (produit d'autoprotolyse) d'un solvant.....	67
2.3. Force d'un acide, d'une base	69
3. Mesure de l'acidité. Fonctions d'acidité	71
3.1. Notion de pH.....	71
3.2. Fonction d'acidité de Hammett H_0	71
3.3. Autres fonctions de type Hammett	74
4. Échelles d'acidité dans un solvant amphiprotique SH.....	75
4.1. En milieu aqueux	75
4.2. En solvant amphiprotique	77
Documentation complémentaire	81

Chapitre 6

Relations quantitatives et exploitations graphiques ————— 83

1. Relations quantitatives	83
1.1. Acidité d'un couple acide-base AH/A^- dans un solvant SH...	83
1.2. Approximations et simplifications classiques.....	84
1.3. Solution d'acide dans l'eau.....	85
1.4. Solution de base dans l'eau.....	86
1.5. Solution d'un mélange $AH + A^-$ dans l'eau.....	88
1.6. Solution d'un mélange AH et B dans l'eau	88
2. Domaines de prédominance	89
2.1. Expression des concentrations C_{AH} et C_{A^-}	90
2.2. Étude mathématique du graphe	92
3. Représentation graphique.....	94
3.1. Formules	94
3.2. Graphiques de Sbrodj.....	95
3.3. Exploitations	95

Chapitre 7

Titrages acide-base————— 103

1. Titrages acide-base.....	103
1.1. Titration d'un acide fort par une base forte	103
1.2. Titration base forte par acide fort	105
1.3. Titration acide faible par base forte.....	105
1.4. Titration base forte par acide faible.....	108
1.5. Titration acide faible par base faible	108
1.6. Titration base faible par acide faible	111
1.7. Détermination du point équivalent.....	111
1.8. Tracé de la courbe de titrage	113
2. Tampons	113

2.1. Définitions.....	113
2.2. Réalisations.....	113
2.3. Calcul du pouvoir tampon.....	116
2.4. Pseudo tampons.....	117
3. Indicateurs colorés.....	117
3.1. Indicateurs acide-base.....	118
3.2. Structures des indicateurs.....	118
3.3. Choix de l'indicateur.....	120
3.4. Faisceau isobestique.....	122
3.5. Exploitation d'un faisceau isobestique.....	122
3.6. Détermination expérimentale du pK_a d'un indicateur coloré..	124
Documentation complémentaire.....	126

Chapitre 8

Acidités multiples et mélanges ————— 127

1. Polyacides.....	127
1.1. Cas où les acidités sont considérées comme séparées.....	127
1.2. Acidités non séparées.....	131
1.3. Diagrammes de Sbrodj.....	134
1.4. Acidité de cations métalliques.....	138
1.5. Éléments prévisionnels.....	140
2. Mélanges d'acides.....	143
2.1. Mélange d'acides forts : AH (V_1, C_1) et BH (V_2, C_2).....	143
2.2. Mélange d'un acide fort et d'un acide faible : AH (V_1, C_1) et BH (V_2, C_2, pK_2).....	144
2.3. Mélange de deux acides faibles : AH (V_1, C_1, pK_1) et BH (V_2, C_2, pK_2).....	146
2.4. Mélanges d'acide et de base.....	147
2.5. Mélanges d'acides : réaction prépondérante.....	149

Chapitre 9

Acidité de Bronsted : Exercices et solutions ————— 151

1. Énoncés.....	151
2. Solutions.....	159

Chapitre 10

Acidité de Bronsted : Problèmes et solutions ————— 171

1. Énoncés.....	171
2. Solutions.....	186

*Partie 3***Complexation : acido-basicité de Lewis***Chapitre 11*

Généralités et aspect structural	201
1. Introduction	201
1.1. Définitions	203
1.2. Structure	206
1.3. Isoméries	207
1.4. Nomenclature	208
2. Détermination expérimentale de la stœchiométrie	208
2.1. Méthodes spectrales	209
2.2. Méthodes électriques	214
Documentation complémentaire	214

Chapitre 12

Réactivité	217
1. Équilibre de formation de complexe	217
1.1. Constantes de stabilité	218
1.2. Constantes de dissociation	219
2. Zones de prépondérance des espèces	220
3. Indice moyen de coordination	221
4. Complexes polynucléaires	222
5. Réactions d'échange de ligand	222
6. Mécanisme d'échange	223
7. Diagrammes de Sbrodj	224
7.1. Expression des concentrations	224
7.2. Applications	226
8. Coefficient α de complexation (Schwarzenbach)	227
8.1. Exemple	228
8.2. Cas particulier : le ligand L est le groupe OH^-	228
9. Stabilité conditionnelle	230

Chapitre 13

Échelles d'acidité de Lewis	235
1. Échelles de Drago (1973) et Klopman (1968)	236
2. Dureté et mollesse des acides et des bases	237
2.1. Propriétés	238
2.2. Développements	238

3. Nombre donneur DN et nombre accepteur AN	238
4. Concepts dérivés.....	239
5. Indicateurs colorés en acido-basicité de Lewis	240
5.1. Pouvoir donneur des bases de Lewis (Fukuda, Sone, 1972)...	240
5.2. Pouvoir accepteur des acides de Lewis	241
Documentation complémentaire	243

Chapitre 14

Complexation : Exercices et solutions	245
1. Énoncés	245
2. Solutions.....	248

Chapitre 15

Complexation : Problèmes et solutions	253
1. Énoncés	253
2. Solutions.....	257

Partie 4

Échanges d'électrons : oxydoréduction

Chapitre 16

Généralités et définitions	269
1. Introduction	269
1.1. Nombres d'oxydation (n.o.).....	272
1.2. Électrodes.....	275
1.3. Piles.....	276
1.4. Loi de Nernst.....	280
2. Les électrodes.....	282
2.1. Classification « thermodynamique ».....	282
2.2. Quelques autres réalisations d'électrodes et de capteurs	290
3. Piles	297
3.1. Piles de concentration	297
3.2. Potentiels de jonction liquide ; diffusion	297
3.3. Lois de Fick.....	299
Documentation complémentaire	302

Chapitre 17

Réactivité	303
1. Classification des potentiels ; échelles des potentiels	303
2. Prév́ision des réactions redox.....	305
2.1. Étude quantitative impliquant des protons.....	306
3. Polyoxydants. Ampholytes.....	309
3.1. Polyoxydants.....	309
3.2. Ampholytes	310
4. Titrages.....	314
4.1. Courbes de titrages potentiométriques.....	314
4.2. Courbures des courbes de titrage potentiométrique asymétriques	315
4.3. Linéarisation des courbes de titrage potentiométrique	319
4.4. Séparation des sauts de potentiel successifs	322
4.5. Détermination expérimentale du point équivalent	323
5. Indicateurs redox	324
6. Titrages en milieu non-aqueux : exemple du titrage de l'eau par la méthode de Karl Fisher	324
6.1. Dosage de l'eau.....	325
6.2. Procédés de dosages Karl Fisher	327
Documentation complémentaire	328

Chapitre 18

Modification des propriétés oxydoréductrices par effet chimique	329
1. Oxydoréduction et acidité	329
1.1. Propriétés oxydoréductrices de l'eau	329
1.2. Diagrammes potentiel $E^0 = f(\text{pH})$	334
2. Oxydoréduction et complexation	343
2.1. Systèmes simples	343
2.2. Formation de plusieurs complexes.....	345
2.3. Diagrammes $E^0 = f(\text{pL})$	345
3. Oxydoréduction et précipitation.....	347
3.1. Précipitation de cations métalliques	347
3.2. Oxydoréduction et précipitation d'hydroxydes métalliques...	349

Chapitre 19

Oxydoréduction : Exercices et solutions	351
1. Énoncés	351
2. Solutions.....	366

Chapitre 20

Oxydoréduction : Problèmes et solutions ————— **399**

1. Énoncés	399
2. Solutions	412

Chapitre 21

Introduction aux milieux non aqueux ————— **435**

1. Questions de sémantique : solvant et autres notions	435
2. Essais de classification	436
3. Grandeurs clefs pour solvants amphiprotiques	439
3.1. Produit d'autoprotolyse	439
3.2. Échelle d'acidité intrinsèque pSH_2^+	440
3.3. Solvants SH « acides » ; solvants $\bar{S}H$ « basiques » ; effets nivelant et différentiant	441
3.4. Quelques électrodes pour solvant non aqueux	444
4. Produit d'autoprotolyse de solvants hydro-organiques	445
4.1. Produit d'autoprotolyse d'un solvant mixte eau-RH (noté S).	445
4.2. Potentiel de l'électrode à hydrogène dans S	446
4.3. Calcul de l'activité des protons solvatés	447
4.4. Détermination du produit d'autoprotolyse	447
5. Échelle d'acidité pS^+	449
6. Coefficients d'activité de transfert ; hypothèses extra-thermodynamiques	450
6.1. Transfert isotherme entre deux solvants	451
6.2. Transfert non isotherme	452
6.3. Généralisation : transfert non isotherme inter-solvant	453
6.4. Potentiels de jonction	454
6.5. Hypothèses extra-thermodynamiques	455
Documentation complémentaire	459

Chapitre 22

Milieux non aqueux : Problème et exemples de manipulation **461**

1. Énoncés	461
2. Solutions	461
3. Exemples de manipulation	464
3.1. Titrage dans l'acide acétique anhydre	464
3.2. Détermination des produits d'autoprotolyse de solvants hydro-organiques	466

Partie 5

Équilibres hétérogènes : précipitation, extraction

Chapitre 23

Précipitation : aspects qualitatifs	471
1. Généralités.....	471
2. Notions de solubilité	472
2.1. Solubilité.....	472
2.2. Produit de solubilité.....	472
3. Conditions de précipitation	475
3.1. Électrolytes homo-ioniques	475
3.2. Électrolytes indifférents	476
3.3. L'électrolyte est un agent précipitant.....	477
3.4. Ordre de précipitation	478

Chapitre 24

Précipitation : méthodes quantitatives avec formation de composés peu solubles	481
1. Principes de l'argentimétrie	481
2. Applications	481
2.1. Solutions titrées.....	481
2.2. Dosage en milieu neutre : méthode de Mohr	482
2.3. Dosage en milieu acide : méthode de Charpentier-Volhard....	484
2.4. Méthode de Paneth-Fajans.....	486
2.5. Dosages potentiométriques	488
2.6. Représentation logarithmique des courbes de titrage	493
3. Réactions secondaires	495
3.1. Précipitation et pH	495
3.2. Oxydoréduction et précipitation	500
3.3. Précipitation et formation de complexes.....	505
4. Applications à l'appréciation des titres de différentes espèces	506

Chapitre 25

Gravimétrie	507
1. Conditions de précipitation	507
1.1. Choix du composé	507
1.2. Conditions physiques	508

1.3. Conditions chimiques.....	508
2. Conditions de pesée.....	509
3. Applications	509
3.1. Méthodes directes	509
3.2. Méthodes par extraction.....	510
3.3. Méthodes par précipitation.....	510

Chapitre 26

Extraction	511
1. Généralités.....	511
2. Extraction liquide-liquide.....	512
2.1. Définitions.....	512
2.2. Constante de distribution	512
2.3. Taux de distribution.....	513
2.4. Rapport de quantités.....	514
2.5. Rendement	515
3. Principes des méthodes d'extraction.....	515
3.1. Extraction simple	515
3.2. Extraction répétée ou multiple	519
4. Applications	522
4.1. Acides et bases	523
4.2. Extraction des Chélates métalliques	528
4.3. Extraction de paires d'ions.....	531
4.4. Application analytiques.....	534
5. Extraction liquide-solide	537
5.1. Principe de base	537
5.2. Avantages de la méthode par rapport à l'extraction liquide-liquide	537
5.3. Les phases solides	538
5.4. Mise en œuvre d'une extraction solide liquide	538
5.5. Protocole d'extraction liquide-solide	538
5.6. Applications	539
5.7. Méthodes d'extraction appliquées aux échantillons solides ...	540
6. Extraction en phase supercritique	541

Chapitre 27

Précipitation et solubilité : Exercices et solutions	543
1. Énoncés	543
2. Solutions.....	556

Chapitre 28

Solubilité et extraction : Problèmes et solutions —————	601
1. Énoncés	601
2. Solutions.....	608

Chapitre 29

Exercices d'entraînement —————	619
1. Énoncés	619
2. Solutions.....	633
Table 1 – Constantes d'acidité —————	683
Table 2 – Stabilité de quelques complexes —————	687
Table 3 – Potentiels normaux de systèmes oxydo-réducteurs sélectionnés —————	691
Table 4 – Quelques produits de solubilité —————	695
Index —————	697

