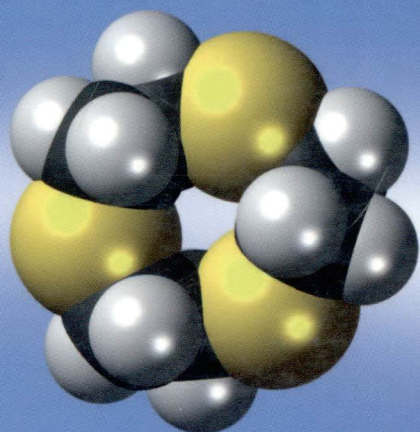


Chimie analytique en solution

PRINCIPES ET APPLICATIONS

2^e ÉDITION



Jean-Louis Brisset

Ahmed Addou • Mustapha Draoui

David Moussa • Fatiha Abdelmalek



Chimie analytique en solution

Principes et applications

2^e édition

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

جامعة أمحمد بوقرة - بومرداس
Université M'hamed Bougara - Boumerdes

المكتبة الجامعية

رقم: 543/BR/.....

جامعة أمحمد بوقرة - بومرداس
Université M'hamed Bougara - Boumerdes

المكتبة الجامعية

رقم الجرد: 0102586.....

OREX
Editions
TEC
& DOC

11, rue Lavoisier
F-75008 Paris

Sommaire

Les auteurs	III
Avant-propos	V

Partie I

Rappels succincts de thermodynamique. Introduction aux liquides et aux solvants

Chapitre I

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_2O)	40
2.5. Propriétés chimiques du solvant H_2O	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. Titrage d'un acide fort par une base forte	103
1.2. Titrage base forte par acide fort	105
1.3. Titrage acide faible par base forte.....	105
1.4. Titrage base forte par acide faible.....	108
1.5. Titrage acide faible par base faible	108
1.6. Titrage 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. Prévion 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 SH « 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

Chimie analytique en solution traite des équilibres entre espèces en solution aqueuse ou non aqueuse, à partir des concepts thermodynamiques fondamentaux. Les échanges des principales particules, protons, ligands ou électrons en milieux homogènes, y sont largement abordés, ainsi que leurs interactions réciproques. L'étude des équilibres hétérogènes (précipitation, extraction) est quant à elle détaillée dans la dernière partie de l'ouvrage.

Dans cette nouvelle édition enrichie et augmentée, les réactions physico-chimiques en milieux non aqueux, notamment pour les solvants à température ambiante et à pression atmosphérique, ont été intégrées et sont étudiées en détail. Des exemples de manipulations sont également proposés.

Ce manuel complet accompagne le lecteur depuis les notions de base jusqu'aux approfondissements plus complexes sans perdre de vue les applications concrètes appartenant au paysage quotidien des analystes.

Dans un souci pédagogique, une attention particulière a été portée aux représentations graphiques. Des exercices et problèmes d'examens résolus, classés par degré de difficulté, ponctuent les principales sections de l'ouvrage afin de permettre au lecteur de synthétiser et de tester ses connaissances. Cette nouvelle édition propose également de nouveaux exercices d'entraînement.

Chimie analytique en solution est un outil conçu pour les techniciens et ingénieurs des bio- et des éco-industries (environnement, agroalimentaire, pharmacie, cosmétologie...), ainsi que pour les étudiants des grandes écoles, universités et IUT en sciences et technologies industrielles, chimie et sciences de la santé.

Jean-Louis Brisset est professeur émérite à l'université de Rouen (France).

Ahmed Addou est professeur à l'université de Mostaganem (Algérie).

Mustapha Draoui est professeur à l'université Mohammed V-Souissi de Rabat (Maroc).

David Moussa est chercheur à l'université de Rouen (France).

Fatiha Abdelmalek est professeur à l'université de Mostaganem (Algérie).



978-2-7430-1377-6