



Chimie et analytique équilibres ioniques

Jean-Louis Burgot

Editions
TEC
& **DOC**

E
M
inter

Lavoisier

Table des matières

Avant-propos	XV
--------------------	----

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

I. Le potentiel chimique	13
II. Variation d'enthalpie libre d'un système ΔG_{syst} accompagnant un processus et travail fourni par celui-ci	16
III. Enthalpie libre réactionnelle $\Delta_r G$	18
IV. Évolution d'une réaction chimique et conditions de l'équilibre	19
V. Conditions d'équilibre et loi d'action de masse	21
VI. Potentiels chimiques et états standard	24
VII. Réactions redox – couples redox	25
VIII. Description sommaire d'une cellule électrochimique : la pile Daniell	26
IX. Force électromotrice d'une pile et travail maximal récupérable à partir d'une réaction chimique – Équation de Nernst	28
X. Potentiels d'électrodes	30
XI. 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 –
Force 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	56
7. Autres théories des acides et des bases	57
8. Aspects qualitatifs concernant la force des acides et des bases dans l'eau.	57
9. Aspects quantitatifs : chiffrage de la force des acides et des bases – Constantes de dissociation acido-basique K_a et pK_a	58
10. Dissociation de l'eau.	61
11. Inutilité de la notion de K_b	62
12. Notion de pH.	62
13. Cas d'un polyacide	63
14. Diagrammes de distribution	64
15. Constantes macroscopiques et microscopiques	67
16. Domaines de prédominance des espèces.	70
17. Prédiction des réactions acide-base – Constante d'équilibre d'une réaction acide-base	71
18. Échelle d'acidité dans l'eau	72
19. Nivellement des acides et des bases dans l'eau	74

Chapitre 5

Calcul du pH des solutions aqueuses

1. Concentration analytique	79
2. pH de l'eau pure	80

3. pH d'une solution d'un acide fort	80
4. pH d'une solution d'une base forte	82
5. pH des solutions de sels d'acide fort et de base forte	83
6. Loi de dilution d'Ostwald	84
7. pH d'une solution d'un acide faible	85
8. pH d'une solution d'une base faible	90
9. pH d'un mélange d'acides forts	93
10. pH d'un mélange de bases fortes	94
11. pH d'un mélange d'un acide fort et d'un acide faible : recul d'ionisation	94
12. pH d'un mélange d'une base forte et d'une base faible	95
13. pH d'un mélange équimoléculaire d'un acide faible et d'une base faible	95
14. pH de solutions de polyacides et de polybases	96
15. pH d'une solution d'un monosel d'un diacide – pH d'une solution d'un ampholyte	97
16. pH d'une solution d'un acide aminé	98
17. pH d'un mélange de deux acides faibles	102
18. pH d'un mélange d'un acide faible et de base faible en proportions quelconques : intérêt de la notion de réaction prépondérante	103
19. Calcul du pH en tenant compte des activités	107

Chapitre 6

Solutions tampon

1. pH d'une solution tampon avant addition d'un acide ou d'une base forte	109
2. pH d'une solution tampon après addition de protons	111
3. Mécanisme de l'effet tampon	112
4. Capacité tampon ou pouvoir tampon	113
5. Expression de la capacité tampon	114
6. Domaine tampon	116
7. Mélanges de plusieurs tampons	116
8. Pouvoir tampon d'un polyacide	118
9. Quelques tampons	119

Chapitre 7

Généralités sur les titrages

1. Principe général des méthodes titrimétriques	121
2. Terminologie	122
3. Erreur de titrage	123
4. Équivalents et solutions normales	123
5. Différentes modalités d'un titrage	125
6. Réactions chimiques mises en jeu et dénomination des titrages	125
7. Conditions à souscrire pour la réalisation de titrages satisfaisants : réactions non stœchiométriques	126
8. Matériel utilisé en titrimétrie	127
9. Titrages et informatique – Tendances actuelles	127

*Chapitre 8***Indicateurs colorés de pH ou de neutralisation**

1. Généralités sur les indicateurs de pH	129
2. Origine du changement de couleur	130
3. Différents types d'indicateurs de pH	131
4. Quelques indicateurs	132
5. Conditions d'emploi des indicateurs	133
6. Utilisation des indicateurs colorés	136

*Chapitre 9***Courbes de titrage acide-base**

1. Titrages acide-base – Terminologie	137
2. Généralités sur les courbes de titrage acide-base – Fraction titrée	137
3. Neutralisation d'un acide fort par une base forte et réciproquement	139
4. Courbe de neutralisation d'un acide faible par une base forte	145
5. Courbe de titrage d'une base faible par un acide fort	149
6. Titrage d'un acide faible par une base faible	150
7. Titrage d'un mélange d'acides forts par une base forte et inversement	151
8. Titrages d'un mélange d'un acide fort et d'un acide faible par une base forte et inversement	152
9. Titrage d'un mélange d'acides faibles par une base forte	153
10. Titrage d'un polyacide par une base forte	154
11. Titrage du monosel d'un diacide	158

*Chapitre 10***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	161
2. Équation exacte de la courbe de titrage d'un acide faible par une base forte et inversement – Erreur de titrage	163
3. Équations exactes des courbes de titrage de mélanges d'acides, de bases, de polyacides, de polybases, etc.	164
4. Précision des titrages acide-base et index de titrage	164
5. Paramètre β conditionnant la faisabilité d'un titrage	166
6. Index de titrage et caractère quantitatif de la réaction de titrage	167
7. Diagramme de Gran	169

*Chapitre 11***Réactions acide-base et analyse chimique**

1. Le concept de pH	171
2. pH et opérations analytiques	172
3. Acidité d'un milieu indice de sa pureté	172
4. Choix des exemples de titrages acide-base	172
5. Titrages directs de composés présentant un caractère acide	173
6. Titrages directs de composés présentant un caractère basique	179
7. Titrages en retour	182
8. Titrages après réaction chimique ou après transformation	184

Troisième partie
Phénomènes redox

Chapitre 12
Généralités sur l'oxydoréduction

1. Définitions.....	197
2. Nombres d'oxydation.....	201
3. Réactions redox et nombres d'oxydation.....	203
4. Cas particuliers de réactions redox : réactions de dismutation et de rétrodismutation.....	204
5. Équilibration des réactions redox.....	205

Chapitre 13
Réactions redox et cellules électrochimiques

1. Cellules électrochimiques et réactions redox : exemple de la pile Daniell.....	207
2. Nature du courant électrique dans une cellule électrochimique.....	211
3. Électron hydraté.....	212
4. Cathode, anode et charges des électrodes.....	213
5. Cellules électrochimiques et réversibilité.....	214
6. Différents types d'électrodes.....	215
7. Représentation conventionnelle des cellules électrochimiques.....	216
8. Exemples de cellules.....	217
9. Potentiels d'électrodes – Loi de Nernst.....	218
10. Potentiels standard d'électrodes et potentiels standard de réduction de quelques couples Redox A 298 K.....	222
11. Potentiel d'une cellule électrochimique à courant nul – Convention.....	226
12. Potentiels formels.....	227

Chapitre 14
Prévision des réactions redox

1. Phénomènes redox et acidité.....	231
2. Phénomènes redox, complexation et précipitation.....	235
3. Prévision qualitative des réactions redox d'après les valeurs des potentiels standard.....	240
4. Insuffisance éventuelle de la règle fondée sur l'utilisation des potentiels standard pour la prévision des réactions redox.....	241
5. Sens de l'évolution et caractère quantitatif d'une réaction redox.....	243
6. Aspects cinétiques de la prévision des réactions redox.....	246

Chapitre 15
Prévision des réactions Redox à l'aide de constructions graphiques

1. Domaines de prédominance des formes Ox et Red d'un couple.....	249
2. Prévision qualitative des réactions Redox à partir de la connaissance des domaines de prédominance.....	252
3. Diagrammes de Frost.....	255
4. Diagrammes E/pH ou diagrammes de Pourbaix.....	259

5. Exemple d'application analytique des diagrammes de Pourbaix 264
 6. Extension des diagrammes de Pourbaix 265

Chapitre 16

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

1. Potentiel d'équilibre et potentiel d'électrode 267
 2. Potentiel d'une solution ne contenant qu'un seul couple redox 268
 3. Cas général : potentiel d'équilibre d'une solution contenant deux couples redox... 268
 4. Détermination par voie graphique des concentrations Red et Ox d'un couple à partir du potentiel d'équilibre de la solution 271
 5. Cas particulier : un échange de proton ou d'un ligand accompagne l'échange d'électrons 272
 6. Cas où l'un des produits ou réactifs de la réaction bilan est polynucléaire 273
 7. Potentiel d'une solution où il y a formation d'un amphotère 274
 8. Potentiel d'une solution résultant du mélange d'une forme réduite polyfonctionnelle et d'une forme oxydée d'un autre couple 276
 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 277
 10. Généralités sur les titrages redox 278
 11. Condition thermodynamique pour une réaction de titrage redox 279
 12. Conditions cinétiques requises pour une réaction de titrage redox 280
 13. Indication du point équivalent d'un titrage redox 280
 14. Considérations générales sur les indicateurs internes redox 281
 15. Quelques indicateurs redox internes 282

Chapitre 17

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 287
 2. Quelques considérations complémentaires concernant les titrages symétriques – Erreur de titrage. 292
 3. Étude de la courbe de titrage de l'ion stannique par l'ion chromeux – Généralisation à tous les titrages dissymétriques 296
 4. Titrages redox où il y a échange simultané d'électrons et de protons ou d'autres particules 300
 5. Cas où le potentiel au point équivalent dépend de la concentration d'un des réactifs 301
 6. Titration de l'ion hypovanadeux par l'ion permanganate 305
 7. Titration d'un mélange 310

Chapitre 18

Oxydoréductimétrie – Iodométrie

1. Oxydoréductimétrie 317
 2. Définitions des méthodes de titrage impliquant l'utilisation ou la formation de diiode 318
 3. Quelques propriétés physico-chimiques du diiode 319

4. Domaines de prépondérance de certaines espèces de l'iode	319
5. Intérêts du couple I_2/I^- en titrimétrie	321
6. Réaction de base de l'iodométrie	323
7. Solutions titrées de diiode	324
8. Les solutions titrées de thiosulfate	326
9. Exemples de dosages par iodométrie (direct iodometry)	329
10. Exemples de dosages par iodimétrie (indirect iodometry)	339

Chapitre 19

Iodométrie en milieu alcalin, iodatométrie, périodimétrie et bromométrie

1. Iodométrie en milieu alcalin	347
2. Iodatométrie	352
3. Périodimétrie	357
4. Bromatométrie – Hypobromométrie et bromométrie	364

Chapitre 20

Manganimétrie – Chromimétrie – Cérimétrie

1. Manganimétrie	375
2. Chromimétrie	386
3. Cérimétrie	391
4. Autres méthodes de titrage oxydoréductimétrique	398

Chapitre 21

Quelques applications des réactions redox en analyse qualitative

1. Analyse organique	399
2. Analyse minérale	406

Quatrième partie

Phénomènes de complexation Applications analytiques

Chapitre 22

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

1. Définition générale des complexes	416
2. Les complexes : composés résultant de l'interaction entre espèces qui donnent des électrons et d'autres qui en acceptent	416
3. Limites de l'ensemble des complexes	417
4. Écriture et nomenclature systématique des complexes	419
5. Charge électrique des ions complexes	420

*Chapitre 23***Quelques éléments de la chimie des complexes**

1. Isolement des complexes.	421
2. Quelques ligands rencontrés dans les complexes classiques	422
3. Quelques aspects de la chimie des complexes	425
4. État des ions en solution et conséquences.	428

*Chapitre 24***Liaisons dans les complexes**

1. Structure électronique des ions de la première série des métaux de transition. . .	431
2. Modèle de Sidgwick et Pauling	432
3. Théorie du champ cristallin.	433
4. Théorie des orbitales moléculaires	436

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

1. Définition des complexes dans le contexte de l'analyse.	441
2. Stabilité des complexes : complexes parfaits et imparfaits.	442
3. Constantes de formation ou de stabilité des complexes	443
4. Méthodologie générale de détermination des constantes de stabilité	445
5. Exemples de calculs réalisés avec les constantes de stabilité	446
6. Diagramme de distribution	449
7. Courbe de formation	451
8. Les complexes : composés donneurs de particules.	451
9. Facteurs influençant la stabilité des complexes	456
10. Stabilité des chélates – Effets chélate et macrocyclique.	459
11. Cinétique de formation des complexes : complexes labiles et inertes	462

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

1. Superposition de plusieurs équilibres de complexation	465
2. Un cas particulier important : formation de complexes hydroxo, oxo, etc. Hydrolyse des ions métalliques.	466
3. Formation de complexes hydroxopolynucléaires – Polymérisation	478
4. Acidité de la solution et pouvoir complexant des ligands.	481

*Chapitre 27***Constantes conditionnelles**

1. Les espèces en présence lors du titrage d'un ion métallique par le tétraanion de l'acide éthylènediaminotétraacétique	487
2. Constantes conditionnelles et coefficients de réactions parasites.	488
3. Exemples de calcul de constantes conditionnelles	491
4. Variation quantitative des coefficients α	493

5. Constantes conditionnelles, masquage, complexations sélectives en présence de plusieurs ions métalliques	496
6. Constantes conditionnelles et calcul des concentrations des différentes espèces en solution	496
7. Cas des indicateurs métallochromes	499
8. Extensions de la notion de constante conditionnelle	502
9. Sur l'apport de la notion de constante conditionnelle	503

Chapitre 28

Complexométrie I : mercurimétrie (méthode de Votocek-Dubsky)

1. Difficulté majeure rencontrée lors de la mise en œuvre de titrages par complexation	505
2. Mercurimétrie – Méthode de Votocek-Dubsky	507

Chapitre 29

Complexométrie II : titrages par l'edta

1. Quelques propriétés de l'edta	515
2. Courbe de titrage direct d'un ion métallique par l'edta	519

Chapitre 30

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

1. Principaux indicateurs métallochromes	529
2. Types de titrages par l'edta	534
3. Détermination des anions par l'edta	542
4. Autres complexons	543

Chapitre 31

Applications de la formation de complexes en analyse minérale

1. Analyse minérale qualitative	547
2. Analyse minérale quantitative	570

Chapitre 32

Applications de la formation de complexes à l'analyse organique

1. Formation de complexes avec Fe^{3+} et Fe^{2+}	575
2. Formation de complexes avec Cu^{2+}	589
3. Formation de complexes avec Ag^+	596
4. Formation de complexes avec Co^{2+}	597
5. Formation de complexes avec Hg^{2+}	600
6. Formation de complexes divers et applications analytiques	601

*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 609
2. Généralisation du concept de produit de solubilité 610
3. Justification thermodynamique du concept de produit de solubilité 611
4. Solubilité intrinsèque, produit de solubilité et solubilité totale 613
5. Difficultés rencontrées lors du calcul de la solubilité 617

*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 619
2. Effet d'ion commun : recul de précipitation 622
3. Superposition de deux équilibres de précipitation – Séparation par précipitation 628

*Chapitre 35***Solubilité et pH**

1. Solubilité des solutés à caractère acide ou basique en fonction du pH 631
2. Solubilité des sels peu solubles en fonction du pH 637
3. Précipitation fractionnée des ions en mélange en fonction du pH 647

*Chapitre 36***Précipitation et complexation**

1. Dissolution d'un précipité par complexation de l'ion métallique le constituant – Généralités 659
2. Dissolution d'un précipité par complexation – Aspects quantitatifs 660
3. Dissolution d'un précipité par complexation – Aspects quantitatifs plus élaborés 662
4. Destruction d'un complexe par formation d'un précipité 669
5. Séparation par complexation et précipitation 672

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

1. Titrage symétrique : titrage d'un ion halogénure par l'ion Ag^+ et inversement .. 675
2. Titrages dissymétriques 683
3. Étude de la courbe de titrage obtenue dans la méthode de Liebig-Denigés 685

Chapitre 38

Méthodes titrimétriques impliquant la précipitation

1. Argentométrie	695
2. Argentométrie en milieu acide : méthode de Charpentier-Volhard	696
3. Argentométrie en milieu neutre ou faiblement alcalin : méthode de Mohr	699
4. Argentométrie en milieu neutre ou faiblement acide : méthode de Fajans	702
5. Méthode de Liebig-Denigés	703
6. Autres méthodes par précipitation	706

Chapitre 39

Gravimétrie par précipitation

1. Principe et quelques définitions	707
2. Conditions de la réussite d'un dosage gravimétrique	708
3. Insolubilité du précipité dans le milieu dans lequel il se forme	709
4. Composition du précipité – Impuretés d'un précipité	710
5. Obtention d'un précipité convenable	714
6. Technique de la précipitation homogène	716
7. Le facteur gravimétrique	718
8. Sensibilité de la gravimétrie	720
9. Quelques aspects pratiques	721
10. Quelques caractéristiques de la gravimétrie par précipitation	722

Chapitre 40

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

1. Argentométrie	725
2. Autres méthodes titrimétriques invoquant le phénomène de précipitation	733
3. Gravimétrie	735
4. Dosages d'ions minéraux après précipitation sous l'action d'agents précipitants organiques	737
5. Analyse organique qualitative	740
6. Analyse qualitative minérale	744
Index	747