

Maurice-Bernard FLEURY

COURS DE CHIMIE ANALYTIQUE



Équilibres en solution



Cet ouvrage correspond au cours de Chimie Analytique enseigné en deuxième année du cycle d'études pharmaceutiques à la Faculté de Paris-Luxembourg. Étant donné le caractère général de cet enseignement, ce livre concerne également les étudiants des Facultés des Sciences (DEUG et licence), ainsi que ceux des IUT et BTS. L'édition actuelle comprend deux parties : les équilibres acide-base et les équilibres redox.

Les principes et les mécanismes de la dissociation des électrolytes et du déplacement des équilibres, en solution aqueuse ou non, sont présentés dans la perspective de la mise en œuvre des titrages conductimétriques et potentiométriques.

Puis sont traités successivement : les différents types d'électrode ; les piles ; la prévision des réactions redox, ainsi qu'un exemple de méthode chimique fondée sur ce concept : l'iodométrie ; les électrodes sélectives autres que l'électrode de verre.

Dans chaque rubrique, les données théoriques sont développées de façon à permettre l'acquisition de la maîtrise conceptuelle des techniques analytiques envisagées.



9 782840 540472

ISBN : 2-84054-047-9
185 F

Table des matières

Définition de la Chimie analytique

Généralités sur les solutions.

Expression des concentrations dans les solutions.

3

EQUILIBRES ACIDE-BASE

CHAPITRE I. Généralités sur la dissociation des électrolytes

I.1. Conducteurs électroniques et électrolytiques.	11
I.2. Lois de l'électrolyse de Faraday.	12
I.3. Conductivité spécifique κ .	13
I.4. Conductivité équivalente Λ (Kohlrausch).	16
I.5. Théories de l'ionisation.	19
I.6. Conductivité équivalente limite ionique (Kohlrausch).	23
I.7. Titrages conductimétriques.	25
I.8. Le concept d'activité.	26

CHAPITRE II. Equilibres acide-base en solution aqueuse.

II.1. Théorie de Brönsted, Lewis et Pearson.	32
II.2. Constantes de dissociation des acides dans l'eau.	40
II.3. Produit ionique de l'eau; notion de pH.	43
II.4. Nivellement des acides dans l'eau.	45
II.5. Expression du pH des solutions aqueuses.	47
II.6. Les ampholytes.	64

CHAPITRE III. Titrages potentiométriques.

III.1. Titration d'un acide fort par une base forte.	74
III.2. Titration d'un acide faible par une base forte.	77
III.3. Titration dans le cas d'un acide de force intermédiaire.	80
III.4. Titration d'un mélange d'acides faibles.	81

III.5. Mélanges tampons.	85
III.6. Utilisation des indicateurs colorés.	87
III.7. Méthodes expérimentales de détermination du pK_a .	88

CHAPITRE IV. Equilibres acide-base en solvants non aqueux

IV.1. Notion de solvants moléculaires et de solvants ionisés.	94
IV.2. Notion de solvants polaires et apolaires.	95
IV.3. Composés ionophores; permittivité d'un solvant.	97
IV.4. Solvolysé; composés ionogènes.	99
IV.5. Classification des solvants.	100
IV.6. Protolyse dans un solvant amphiprotique.	103
IV.7. Nivellement des acides et des bases.	106
IV.8. Influence de la permittivité du solvant sur la valeur du pK_a .	108
IV.9. Exemples de solvants amphiprotiques.	111
IV.10. Annexe: Exemples de dosage extrait de la pharmacopée.	114

EQUILIBRES REDOX

CHAPITRE I. Les électrodes.

I.1. Différents types d'électrodes. Calcul du potentiel.	123
I.2. Notion de potentiel normal apparent.	127

CHAPITRE II. Les piles.

II.1. Cas de la pile Daniell.	133
II.2. Equation de Nernst.	135
II.3. Autres types de pile.	137
II.4. Echelle des potentiels standards.	139

CHAPITRE III. Prévission des réactions redox.

III.1. Aspects qualitatif et quantitatif.	143
III.2. Titrages redox. Mise en équation.	148

CHAPITRE IV. Iodométrie.

IV.1. Dismutation des halogènes en solution aqueuse.	157
IV.2. Titrages iodométriques.	162
IV.3. Applications.	168

CHAPITRE V. Applications des mesures des forces électromotrices.

V.1. Mesure et définition du pH.	173
V.2. Potentiel de membrane sélective.	176
V.3. Réalisation d'une chaîne galvanique.	176
V.4. Techniques d'utilisation des électrodes ioniques sélectives.	181
V.5. Classification des différents types d'électrodes sélectives.	182