



République Algérienne Démocratique Populaire

Université MOHAMED KHIDER, Biskra

Faculté des Sciences et de la Technologie.

Département de chimie Industrielle.

Module Chimie Analytique

3^{ème} Année L.M.D Chimie Industrielle.

Enseignante M^{me} BENNADJI.

Année universitaire 2011/2012

Chimie Analytique

Chapitre I:

Les acides et les bases

Chapitre II

La solubilité

Chapitre III:

L'oxydoréduction

Chapitre IV

Les complexes

Enseignante: M^{me} Ben Nadji

2011/2012




Chapitre I:

Les acides et les bases

Loi de dilution d'Ostwald






La loi de dilution d'Ostwald, est une loi concernant les réactions acido-basiques sur l'eau, qui dit que la dilution augmente la dissociation de l'acide (respectivement la protonation de la base).



Cas d'un acide faible

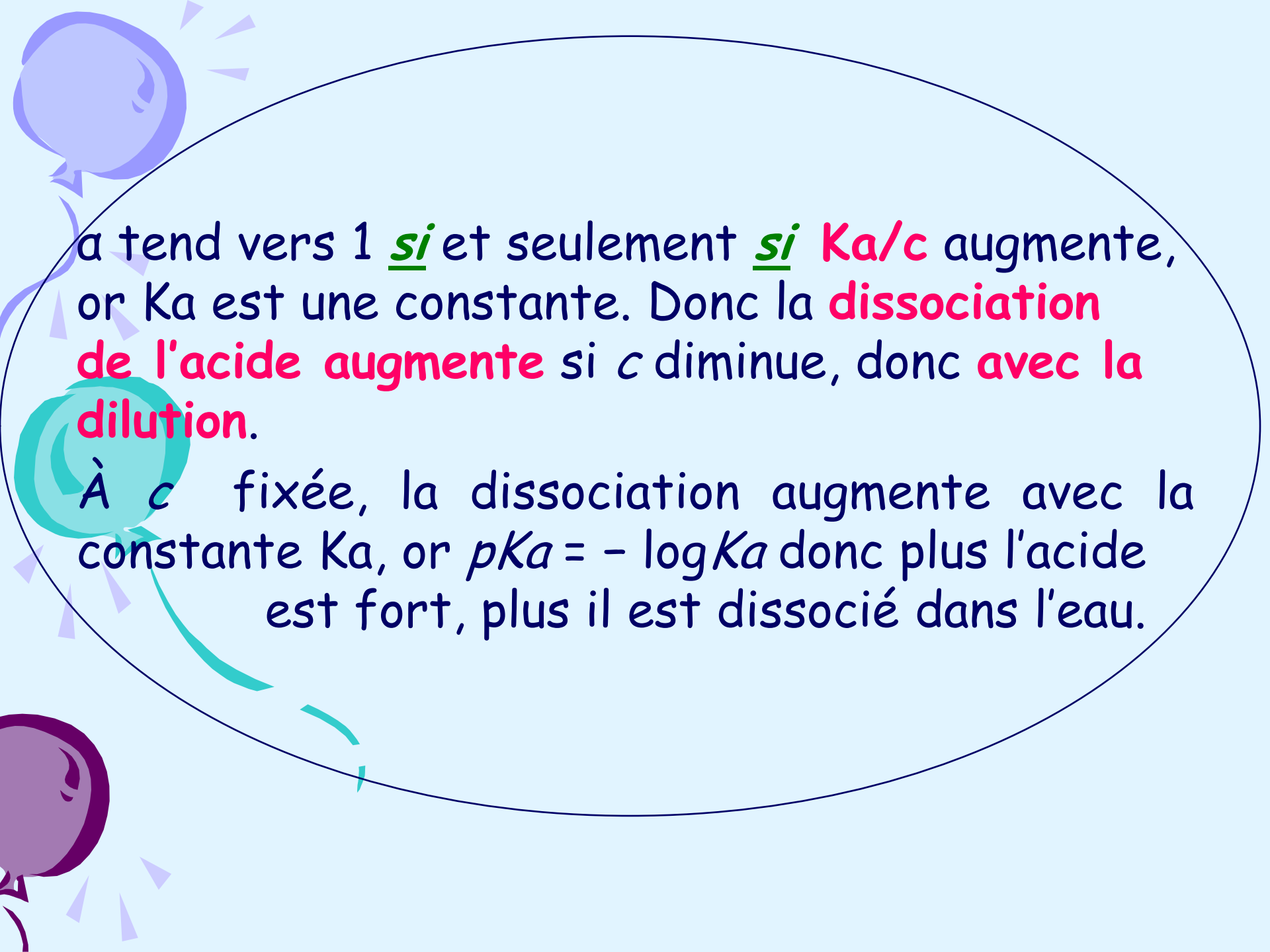
Un **acide faible**, noté AH , réagit avec l'eau de la manière suivante :



On pose $[AH]_0 = c$, et $[H_3O^+] = [A^-] = x$ avec $x = c \times \alpha$ où α est le *coefficient de dissociation*.

On a alors la **constante d'acidité** K_a :

$$K_a = \frac{x^2}{c - x} = \frac{c\alpha^2}{1 - \alpha}$$

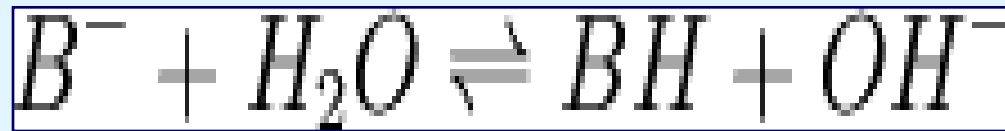


α tend vers 1 si et seulement si K_a/c augmente, or K_a est une constante. Donc la **dissociation de l'acide augmente** si c diminue, donc **avec la dilution**.

À c fixée, la dissociation augmente avec la constante K_a , or $pK_a = -\log K_a$ donc plus l'acide est fort, plus il est dissocié dans l'eau.


Cas d'une base faible

Une base faible, notée B^- , réagit avec l'eau de la manière suivante :



On pose $[B^-]_0 = c$, et $[OH^-] = [BH] = x$
avec $x = c \times \beta$, où β est le *coefficient de protonation*.

Comme avant, on obtient : $K_b = \frac{x^2}{c - x} = \frac{c\beta^2}{1 - \beta}$.




De même, β tend vers 1 si et seulement si K_b/c augmente, or K_b est une constante, donc la base est d'autant plus protonée qu'elle est diluée.



1) La théorie d'Arrhénius (1892)

Selon la théorie acide-base d'Arrhénius, un **acide** était une entité capable de libérer un **ion H^+** tandis qu'une **base** était une entité capable de libérer un ion **OH^-** .

Ces deux définitions se basent sur le comportement de substance en **solution aqueuse**.




2) Théorie acido-basique d'Arrhénius

Un **acide** est une substance capable de se **dissocier** en libérant des **ions H^+** (**protons**) en solution aqueuse.

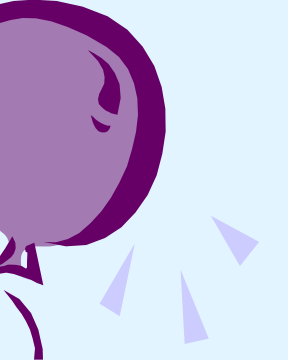
En réalité, les protons H^+ libres ne sont pas présents en solution, mais se lient des molécules d'eau pour former des ions **hydronium H_3O^+** .

Une **base** est une substance capable de libérer un ou plusieurs ions **hydroxydes OH^-**





1. 3) Différences avec la théorie d'Arrhénius

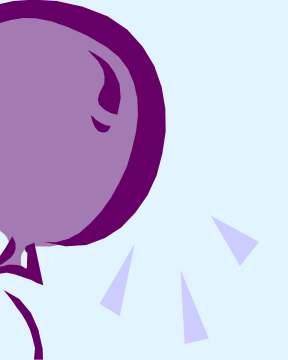
- On ne fait plus jouer un rôle important à l'eau ni à un autre solvant
 - La définition d'une base est liée à celle d'un acide (transfert de proton) ; l'ion OH^- ne joue plus de rôle particulier, il devient simplement une base parmi d'autres.
 - Selon la définition un acide ne doit pas obligatoirement s'ioniser dans l'eau ; c'est un composé susceptible de donner un proton. On envisage ainsi la réactivité de l'acide et non pas sa structure dans le solvant.
- 



2. 1) Définition de Brønsted et Lowry

Le concept d'acidité et basicité de Brønsted se fonde sur le fait que la réaction d'un acide ou d'une base ne sont pas indépendantes mais résulte d'un même phénomène : **un transfert de proton** de l'un des 2 composés vers l'autre.

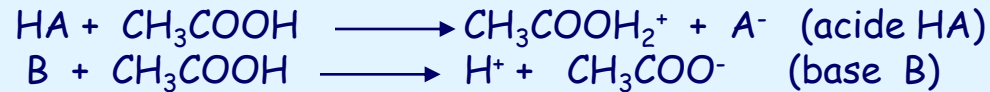
Dans cette théorie on définira donc :

- ✓ **acide** : espèce chimique susceptible de donner un ou plusieurs protons (ion H^+)
 - ✓ **base** : espèce chimique susceptible d'accepter un ou plusieurs protons
- 

exemple:



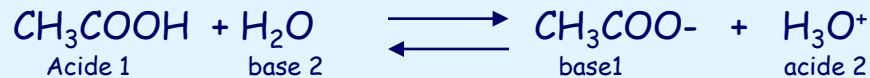
*Solvant non aqueux:



Conséquence:

Ces définitions sont complétées par la notion de **couple acide/base**. A tout acide correspond une base **conjuguée** et à toute base correspond un acide **conjugué**.

Exemple:



Remarque: Un couple (acide/base) ne peut exister qu'en présence d'un autre couple.

Composés amphotères (ampholytes):

Un ampholyte est une espèce qui peut jouer aussi bien un rôle basique ou acide suivant la réaction proposée.

Exemple:



Base



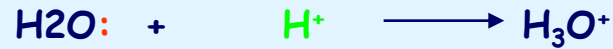
acide

H₂O est un ampholyte.

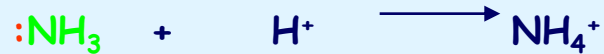
3. Théorie de LEWIS (1923)

Un acide est un corps chimique qui peut accepter un ou plusieurs doubles d'électrons. Une base est un corps chimique donneur d'un ou plusieurs doubles d'és.

Exemples:



Acide



base

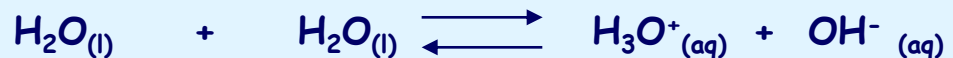
Cette définition est encore plus générale, tout ion positif est un acide de LEWIS et les réactions des complexes sont d'après lui des réactions acide-base!!!!!! mais c'es faut.

Exemple:



(acide) (base)

4. Dissociation de l'eau:



H₂O pure est un mauvais conducteur d'électricité. Appliquons la loi d'action de masse a cet équilibre: -à 25°C 1 litre d'eau pèse 997g.

$$\text{Donc } [\text{OH}^-] [\text{H}_3\text{O}^+] = K [\text{H}_2\text{O}]^2 = K(55,4)^2 = 3,24 \cdot 10^{-16} (55,4)^2 = 10^{-14}.$$

$$\Rightarrow [\text{OH}^-] [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-14} = K_e$$

Cette constante $K_e = 10^{-14}$ est appelée **produit ionique de l'eau**.

* K_e varie avec la température. $K_e = 5,6 \cdot 10^{-14}$ à 50°C

$K_e = 60 \cdot 10^{-14}$ à 100°C

Remarque:

Dans toute solution aqueuse, le produit ionique **reste constant** à température donnée.

-Dans l'eau pure on a $[\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7} \text{ mol/l}$ à 25°C .

-Toute solution pour laquelle $[\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7} \text{ mol/l}$ est dite **neutre**.

En résumé :

On a une solution neutre $[\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$

On a une solution acide $[\text{OH}^-] < [\text{H}_3\text{O}^+]$

On a une solution basique $[\text{OH}^-] > [\text{H}_3\text{O}^+]$

Remarque: Dans la suite de notre étude nous limitons à la définition de BRONSTED des acides et des bases.

5. Force des acides et des bases:

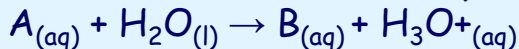
La force d'un acide ou d'une base est sa tendance à céder ou à capter un ou plusieurs protons plus ou moins facilement.

Cette force est à la valeur de leur constante de dissociation et elle est mesurée par rapport à un couple de référence qui est celui du solvant.

5. 1) Définition de K_a , K_b , $\text{p}K_a$ et $\text{p}K_b$ dans un solvant aqueux:

A. Définition

On appelle constante d'acidité K_A du couple acide/base noté (A/B) la constante d'équilibre de la réaction :



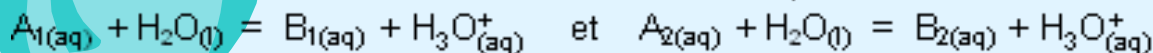
$$K_A = \frac{[B]_{\text{éq}} [H_3O^+]_{\text{éq}}}{[A]_{\text{éq}}}$$

K_A , tout comme K_e , ne dépend pas de l'état initial du système, mais de la température. Elle s'exprime sans unité, bien que les concentrations $[B]_{\text{éq}}$, $[H_3O^+]_{\text{éq}}$ et $[A]_{\text{éq}}$ soient exprimées en mol.L^{-1} .

On associe à la constante K_A la grandeur pK_A définie par la relation : $pK_A = -\log K_A$.

B. Constante d'équilibre K d'une réaction acido-basique

Soient K_{A1} et K_{A2} les constantes d'acidité des couples A_1/B_1 et A_2/B_2 :



$$K_{A1} = \frac{[B_1]_{\text{éq}} [H_3O^+]_{\text{éq}}}{[A_1]_{\text{éq}}}$$

$$K_{A2} = \frac{[B_2]_{\text{éq}} [H_3O^+]_{\text{éq}}}{[A_2]_{\text{éq}}}$$

Notons K la constante d'équilibre de la réaction : $A_{1(aq)} + B_{2(aq)} = B_{1(aq)} + A_{2(aq)}$

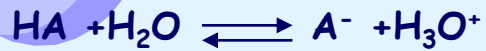
$$K = \frac{[B_1]_{\text{éq}} [A_2]_{\text{éq}}}{[A_1]_{\text{éq}} [B_2]_{\text{éq}}} \Rightarrow K = \frac{K_{A1}}{K_{A2}}$$

La même chose pour le cas d'une base dans un milieu aqueux, exemple NH_3 , le K_b est la constante de basicité:

$$K_b = \frac{[NH_4^+] [OH^-]}{[NH_3]}$$

Remarque: *pour les polyacides(ou polybases) on définit plusieurs constantes relatives à chacune des onction acides (ou bases).

*exemple: le couple HA/A⁻



$$K_a = [\text{A}^-] [\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{HA}]$$



$$K_b = [\text{HA}] [\text{OH}^-] / [\text{A}^-]$$



$$K_a K_b = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-] = K_e$$

$$\text{p}K_a + \text{p}K_b = \text{p}K_e = 14$$

Plus l'acide est fort $K_a \uparrow$ $\text{p}K_a \downarrow$

D'une manière générale, en milieu aqueux on considère:

- Un acide fort quand $\text{p}K_a < 0$.
- Un acide est moyen quand $0 < \text{p}K_a < 4$
- Un acide est moyennement faible quand $4 < \text{p}K_a < 7$
- Un acide est faible quand $\text{p}K_a > 7$

6. Notion de pH:

A. Le pH d'une solution aqueuse est défini par: $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$.

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

B. Echelle de pH

Une solution aqueuse est :

- acide si : $[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-]$; on a alors : $[\text{H}_3\text{O}^+] > \sqrt{K_e}$ donc : $\text{pH} < \frac{1}{2} \text{p}K_e$ (*)
- neutre si : $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$; on a alors : $[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_e}$ donc : $\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_e$
- basique si : $[\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{OH}^-]$; on a alors : $[\text{H}_3\text{O}^+] < \sqrt{K_e}$ donc si : $\text{pH} > \frac{1}{2} \text{p}K_e$

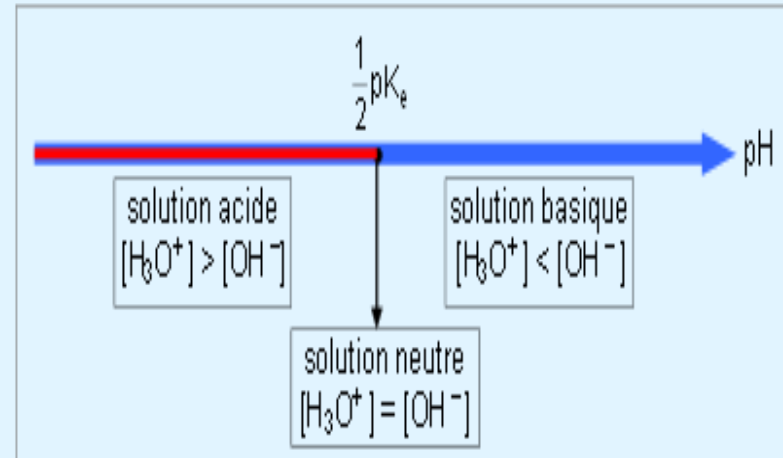
avec : $\frac{1}{2} \text{p}K_e = 7,0$ si la température de la solution est de 25°C .

Dans l'eau pure à 25°C , le pH vaut donc $7,0$ et on a alors : $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = [\text{OH}^-]_{\text{eq}} = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

(*) Démonstration :

Une solution est acide si : $[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-] \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]^2 > [\text{OH}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] = K_e \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] > \sqrt{K_e} \Rightarrow \log[\text{H}_3\text{O}^+] > \log \sqrt{K_e} \Rightarrow -\log[\text{H}_3\text{O}^+] < -\log \sqrt{K_e} = -\log \sqrt{K_e} = -\frac{1}{2} \log K_e$

Or : $-\log[\text{H}_3\text{O}^+] = \text{pH}$ et $-\frac{1}{2} \log K_e = \frac{1}{2} \text{p}K_e$, alors : $\text{pH} < \frac{1}{2} \text{p}K_e$ (pour une solution acide)



7. Calcul de pH en milieu aqueux:

utilisation des logarithmes décimaux:

$$\log(a \cdot b) = \log a + \log b \quad \log(a/b) = \log a - \log b \quad \log(1/a) = -\log a = \text{co } \log a = p(a).$$

7.1. pH d'un acide fort:

* On écrit les réactions des équilibres chimiques des espèces:

état du système	avancement (mol)	AH aq	+H ₂ O(l)	→A ⁻ aq	+ H ₃ O ⁺ aq
initial	0	c		0	0
intermédiaire	c	0	solvant	c	c
final	c _{fin}	0		c	c

A l'équilibre on aura [H₃O⁺] = c

Donc **pH = -log c**

7.2. pH d'une base forte:

De la même manière:

[OH⁻] = c', donc le pOH = -log c' → **pH = 14 + log c'**

7.3. pH d'une solution d'acide partiellement ionisé:

Sont partiellement ionisés, les acides moyennement faibles en solution assez concentrée, ainsi que les acides faibles et très faibles à toute concentration.

Exemple:

état du système	avancement (mol)	AH aq	+H ₂ O(l)	=A ⁻ aq	+ H ₃ O ⁺ aq
initial	0	c		0	0
intermédiaire	αc	0α	solvant	αc	αc
final	αc _{fin}	C(1-α)		αc	αc

α : la quantité dissociée de l'acide AH.

1^{er} cas $\alpha \ll 1$:

$$K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]} = c \alpha^2 / (1 - \alpha)$$

$$K_a = c \alpha^2 \rightarrow \alpha = (K_a/c)^{1/2} \rightarrow \text{pH} - \log [H_3O^+] = - \log (K_a c)^{1/2} \rightarrow \text{pH} = 1/2 (\text{p}K_a - \log c)$$

2^{ème} cas α non négligeable devant 1 :

$$K_a = c \alpha^2 / (1 - \alpha) \rightarrow c \alpha^2 + \alpha K_a - K_a = 0.$$

équation de second degré en α qu'il faudra résoudre sachant que $0 < \alpha < 1$. on déduit alors le pH.

7.4. pH d'une solution basique partiellement ionisée :

de la même manière qu'un acide faible. On trouve le pH :

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (14 + \text{p}K_a + \log c')$$

8. Hydrolyse :

L'hydrolyse est la réaction avec un excès d'eau d'un acide ou d'une base faible, l'acide étant un cation BH^+ , la base un anion A^- . Dans une réaction de ce type, l'eau joue à la fois le rôle de réactif et de solvant.

Exemple:

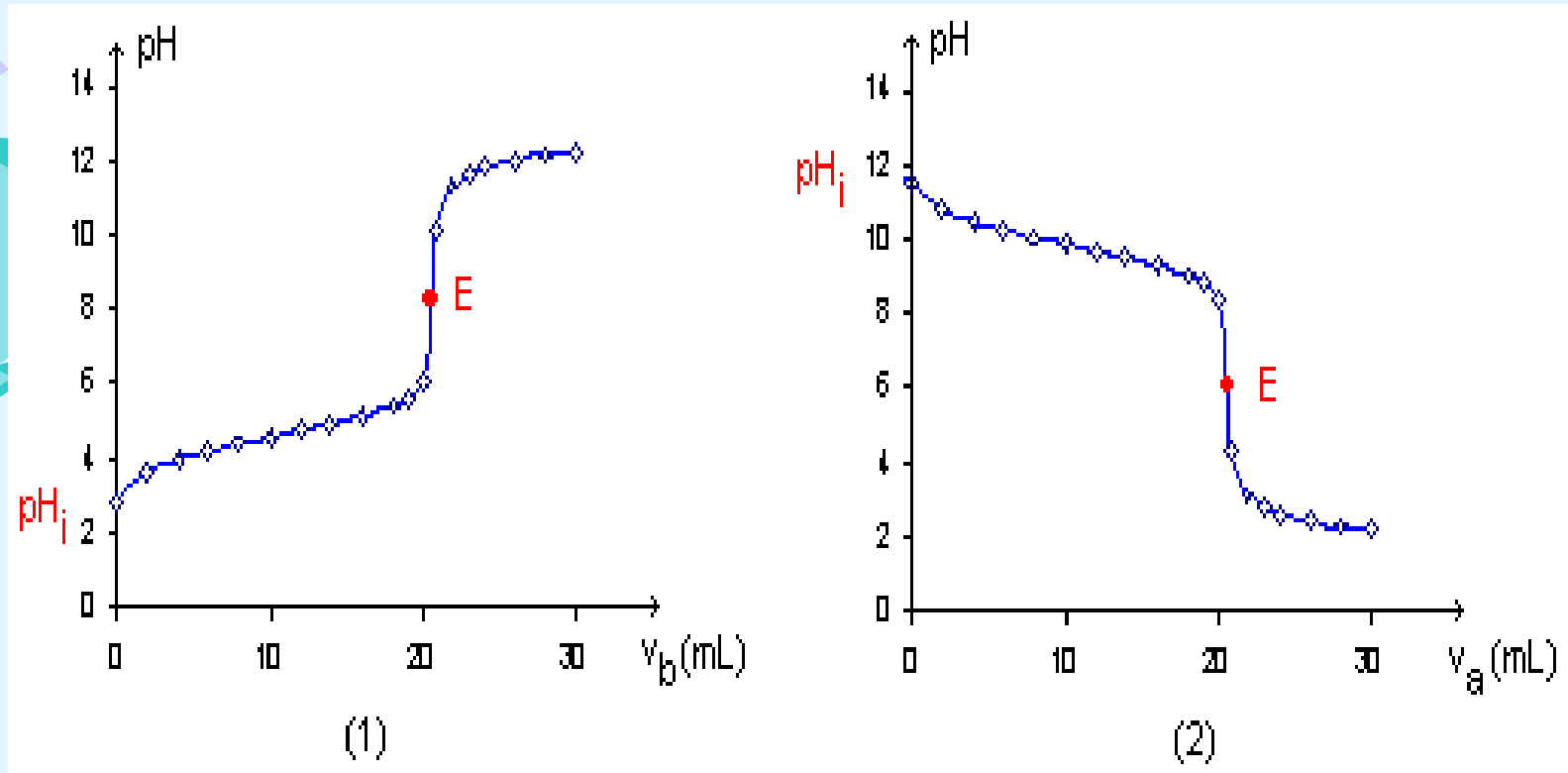


L'hydrolyse des sels entraîne des modifications de la concentration des ions H_3O^+ et OH^- de l'eau, donc le pH de la solution **variera**.

9.titrages acido-basiques :

Titrer une solution d'acide consiste à déterminer la concentration de l'acide dans cette solution. On utilise pour cela une solution de base de concentration connue appelée solution titrante.

Allure générale de la courbe de titrage. (suivi pH métrique)



À l'équivalence E, la quantité de matière de l'espèce à titrer et la quantité de matière de l'espèce titrante ont été mélangées et ont réagi dans les proportions stœchiométriques. Avant l'équivalence la solution titrée est en excès dans le becher ; après l'équivalence la solution titrante est en excès dans le bécher.

On écrira à l'équivalence E : Qté de matière d'acide = Qté de matière de base soit $C_a V_a = C_b V_b$.

Repérage du point équivalent.

La méthode des tangentes parallèles, la méthode de la dérivée qui nécessite l'utilisation d'un ordinateur (la dérivée passe par un maximum, pic étroit) et l'utilisation d'un indicateur coloré (on parle alors d'un titrage colorimétrique); on choisit un indicateur coloré tel que le point équivalent se situe dans sa zone de virage.

9. pH à l'équivalence :

➤ Titrage d'une solution d'acide faible AH par une solution de base forte représentée par l'ion HO⁻.

• L'équation de la réaction est : $AH + HO^- \rightarrow A^- + H_2O$

La réaction étant totale, à l'équivalence les espèces AH et HO⁻ ont totalement disparu. La solution ne contient alors que la base A⁻. Le pH est donc supérieur à 7.

soit une solution d'acide faible HA d'une concentration c_0 et une K_a et on veut le neutraliser par une base forte OH^- .

Supposons que la quantité de la base ajoutée pendant la neutralisation est $x c_0$.

Tracer la courbe de neutralisation ?

x	$[\text{AH}]$	$[\text{A}^- \text{aq}]$	$[\text{OH}^-]$	milieu	pH
$X=0$	c_0			Acide faible	$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_a - \log c_0)$
$0 < x < 1$	$C_0(1-x)$	$x c_0$		Solution tampon	$\text{pH} = \text{p}K_a + \log x / (1-x)$
$X=1$		C_0		Base faible	$\text{pH} = \frac{1}{2}(14 + \text{p}K_a + \log c_0)$
$X > 1$		C_0	$C_0(x-1)$	Mélange base faible et base forte	$\text{pH} = 14 + \log (x-1)c_0$

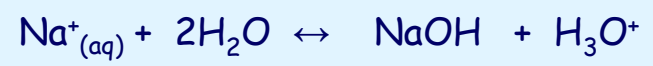
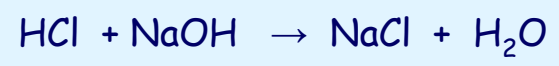
➤ Titration d'une solution de base faible A^- par une solution d'acide fort représentée par l'ion H_3O^+ .

L'équation de la réaction est : $A^- + H_3O^+ \rightarrow AH + H_2O$

La réaction étant totale, à l'équivalence les espèces A^- et H_3O^+ ont totalement disparu. La solution ne contient alors que l'acide AH . Le pH est donc inférieur à 7.

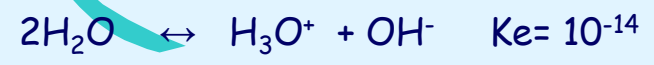
➤ Titration d'une solution d'acide fort (ou de base forte) par une solution de base forte (ou d'acide fort).

Soit la réaction de neutralisation suivante:



Comme : $NaOH + H_2O \rightarrow Na^+_{(aq)} + OH^-$

Donc : $Na^+_{(aq)} + 2H_2O \leftrightarrow Na^+_{(aq)} + OH^- + H_3O^+$



($Na^+_{(aq)}$ ne modifie pas le pH de la solution: Na^+ est **inactif**)

$$\left. \begin{array}{l} [H_3O^+] [OH^-] = 10^{-14} \\ [H_3O^+] = [OH^-] \end{array} \right\} \Rightarrow [H_3O^+] = 10^{-7} \quad \text{pH} = 7 \text{ à } 25^\circ\text{C.}$$

Conclusion: Les sels d'acides forts et des bases fortes se dissocient dans l'eau sans modifier le pH, la solution reste neutre.

10. Solution tampon:

Une solution tampon est par définition une solution qui a la propriété de conserver son pH à peu près constant par addition d'acide ou de base.

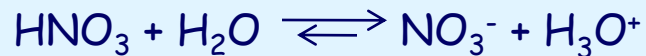
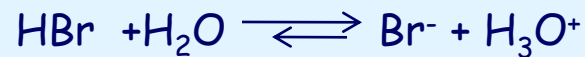
Solution tampon = mélange d'un acide faible (base faible)
avec sa base conjuguée (acide conjugué)

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{[\text{base}]}{[\text{acide}]}.$$

11. Nivellement des acides e des bases:

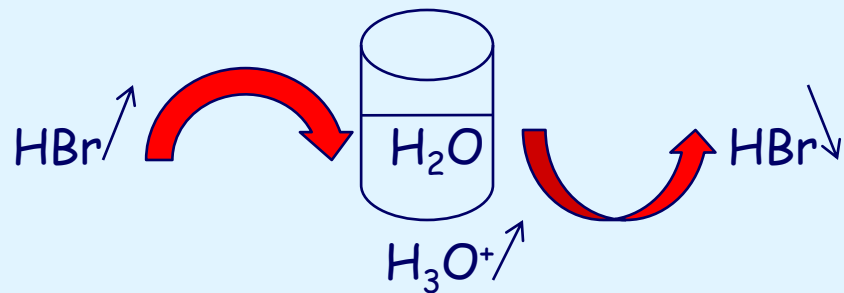
Discussion du phénomène de nivellement:

1. Un acide dit fort dans l'eau s'il se dissocie presque totalement. Prenons pour exemples deux acides forts dans l'eau:



Les deux équilibres étant fortement déplacés dans le sens 1 par conséquent HBr e HNO₃ non dissociés sont extrêmement faibles. L'acide présent dans les deux solutions est donc l'ion H₃O⁺, bien que ces solutions aient été préparées à partir de HBr et HNO₃.

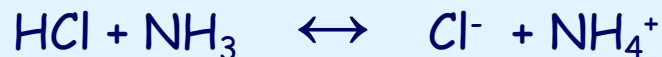
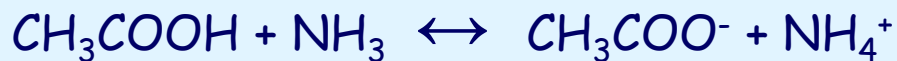
Les acides HBr et HNO₃ ont des forces très supérieures à celles de l'ion H₃O⁺. Mis en solution dans H₂O, leurs forces sont réduites à celles de l'ion H₃O⁺, c'est ce phénomène que l'on appelle « Nivellement des acides ».



En solution aqueuse H_3O^+ le seule acide fort exister.

- ❖ H_2O a un effet nivelant sur la force des acides.
- ❖ Dans le cas d'un solvant non aqueux.

Exemple: NH_3 liquide.



Nous avons dans ce cas:

- les acides sont nivelés au niveau de NH_4^+
- les bases sont nivelées au niveau de NH_2^-



Pour les forces des bases leurs forces sont réduites à celles de l'ion OH^- .

12. Diagramme de prédominance des espèces:

soit un monoacide faible CH_3COOH :



$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Alors : $\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$(1)

*Pour $\text{pH} = \text{pKa} \rightarrow [\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{CH}_3\text{COOH}]$.

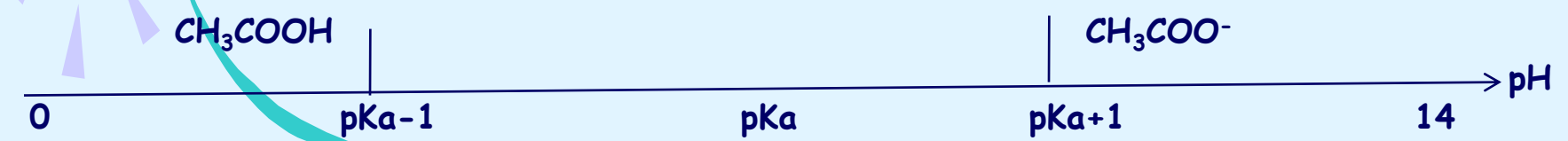
* $[\text{CH}_3\text{COOH}] / [\text{CH}_3\text{COO}^-] \geq 10 \rightarrow [\text{CH}_3\text{COOH}] \gg [\text{CH}_3\text{COO}^-]$

La forme CH_3COOH est prédominante (majoritaire).

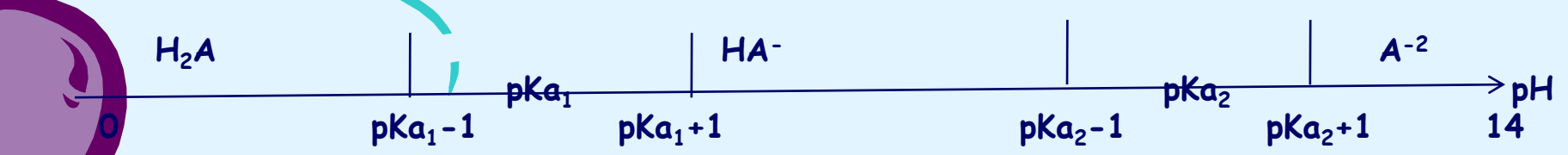
(1) $\rightarrow \text{pH} \leq \text{pKa}-1 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$ est prédominante dans la zone de pH : $0 < \text{pH} < \text{pKa}-1$.

• L'inverse $[\text{CH}_3\text{COO}^-] / [\text{CH}_3\text{COOH}] \geq 10 \rightarrow$ l'espèce CH_3COO^- devient majoritaire dans la zone de pH : $\text{pKa}+1 < \text{pH} < 14$.

*Dans la zone $\text{pKa}-1 < \text{pH} < \text{pKa}+1$ aucune espèce n'est majoritaire, d'où le diagramme de répartition des espèces lors de la mise de l'acide CH_3COOH en fonction de pH .

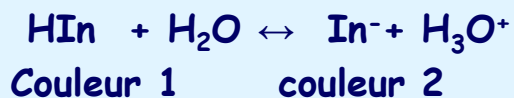


Pour un diacide exemple H_2A :



13. Indicateurs colorés de virage:

L'indicateur coloré est un acide faible dont les formes acide et base conjuguée ont des couleurs différentes:



Théoriquement le virage se produit dès l'égalité des concentrations; mais le virage visuel a lieu quand une espèce prédomine. On considère que cette condition est réalisée quand une forme de l'indicateur est 10 fois plus concentrée que l'autre.

On a alors $[\text{In}^-] = 10 [\text{HIn}]$ si la forme basique est majoritaire. D'où:

$$K_a = \frac{[\text{In}^-] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HIn}]} = 10 \frac{[\text{HIn}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HIn}]} = 10[\text{H}_3\text{O}^+].$$

Le domaine de virage de l'indicateur d'acidité est donc : $\text{p}K_a \pm 1$.

indicateur	pKa	Zone de virage_couleurs
Hélianthe	3.4	(3.9-4.5) rouge au jaune orangé
Bleu de bromophénol	4.10	(3.0-4.6) jaune au bleu violet
Rouge de phénol	6.25	(6.4-8.0) jaune au rouge
Phénolphthaléine	9.20	(8.0-9.6) n jaune au violet