

Chimie Analytique Méthodes chimiques d'analyse

Cours n°2

La chimie analytique: introduction

Cas des molécules chimiques: pas de méthode de routine pour les observer directement

⇒ Méthodes "détournées" pour analyser les molécules

Utilisation de certaines propriétés des molécules :

- Masse
- Couleur
 - en fait, interaction avec un rayonnement électromagnétique (UV, visible, infrarouge,...)
- Affinité pour un liquide ou un solide
- **Capacité à faire une réaction chimique**
- Capacité d' un ion à influencer un courant électrique
- ...

pour identifier et quantifier

La chimie analytique: introduction

- Analyse qualitative – analyse quantitative

Propriété	Nom générique de la technique
Masse	Spectrométrie de masse
Couleur (interaction avec rayonnement électromagnétique)	Spectroscopie (UV, visible, infrarouge)
Affinité	Méthodes de séparation
Réaction chimique	Méthodes chimiques d'analyse (ex: titrages)
Capacité d' un ion à influencer un courant électrique	Electrochimie

Les Equilibres Chimiques

Quelle est la différence entre :

- une réaction chimique $A + B \rightarrow C + D$
- et un équilibre chimique $A + B \rightleftharpoons C + D$?

En fait il n'y a pas de différence: toutes les réactions chimiques sont caractérisées par un équilibre.

Toutes les réactions sont **réversibles** (= susceptibles de se produire dans un sens ou dans l'autre)

Mais la probabilité de réaction peut fortement varier.

Les Equilibres Chimiques

Que se passe-t-il lorsqu'on atteint l'équilibre? Rien?

Soit la réaction: $A_2 + B_2 \rightleftharpoons 2 AB$



- Des réactions se passent dans les deux sens
- **L'équilibre est un état stationnaire** :
 - les concentrations fluctuent peu (pas de changements macroscopiques)
 - mais les molécules continuent à réagir (changements microscopiques)

Les Equilibres Chimiques

Les constantes d'équilibre

A l'équilibre, les concentrations (paramètre macroscopique) ne changent plus au cours du temps.

⇒ Le rapport des concentrations est une *constante*

Pour une réaction: $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$

A, B, C, D : les composés chimiques
a, b, c, d : les coefficients stœchiométriques

On a une constante:
$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

La constante d'équilibre

Les Equilibres Chimiques

Les constantes d'équilibre

La constante d'équilibre est une équation importante car elle décrit vers quel état évolue le système

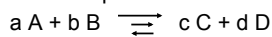
⇒ Quelle est la différence entre :

- une réaction chimique $A + B \rightarrow C + D$
- et un équilibre chimique $A + B \rightleftharpoons C + D$?

Une réaction notée avec \rightarrow est une réaction dont l'équilibre est très déplacé vers les produits (K élevé)

Les constantes d'équilibre

- Une réaction chimique



La constante d'équilibre s'écrit

$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Plus K est **grand**, plus la réaction à l'équilibre est déplacée vers les **produits**

Plus K est **petit**, plus la réaction à l'équilibre est déplacée vers les **réactifs**

4. Les Equilibres Chimiques

Objectifs du cours:

- **Applications analytiques des réactions chimiques** (toutes caractérisées par un équilibre)

- **Comprendre les équilibres couplés !**

Applications:

- ⇒ En biologie
- ⇒ En environnement
- ⇒ En biochimie

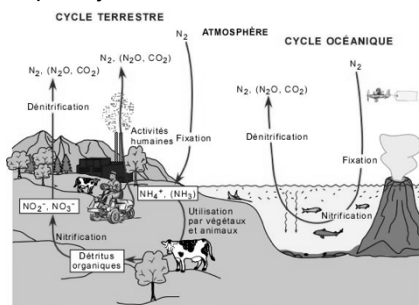
Les équilibres chimiques

- Les équilibres chimiques sont à la base de l'analyse chimique
- D'autres grands domaines de la science comme par exemple:
 - Biochimie: repliement des protéines dans les cellules
 - Géologie: attaque pluies acides sur une roche
 - Océanologie: l'eau de mer contient l'ensemble des éléments du tableau périodique sous forme par ex. de sels minéraux, de polluants organiques ou inorganiques, de gaz,...

4. Les Equilibres Chimiques

Applications en environnement

Exemple: cycle de l'azote



Manipuler les constantes d'équilibre

- Constante d'équilibre d'une réaction inverse:

Soit la réaction $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$

$$K_1 = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

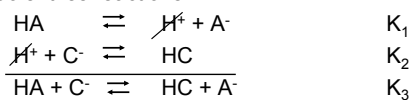
Si la réaction est inversée $H^+ + A^- \rightleftharpoons HA$

$$K'_1 = \frac{[HA]}{[H^+][A^-]} = 1/K_1$$

Manipuler les constantes d'équilibre

- Propriété d'additivité

Soient les réactions



La constante d'équilibre de la somme des réactions:

$$K_3 = K_1 K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \times \frac{[\text{CH}^+]}{[\text{H}^+][\text{C}^-]} = \frac{[\text{A}^-][\text{CH}^+]}{[\text{HA}][\text{C}^-]}$$

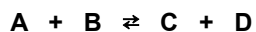
Principe de Le Chatelier

- Applicable dans le cadre d'un déplacement d'équilibre:

Lorsque les modifications extérieures apportées à un système physico-chimique en équilibre provoquent une évolution vers un nouvel état d'équilibre, l'évolution s'oppose aux perturbations qui l'ont engendrée et en modère l'effet

Lorsque la perturbation en question est la modification d'un réactif ou d'un produit, on parle de la **loi d'action des masses**.

Les Equilibres Chimiques



Taux de réaction pour A = fraction de A qui va réagir

De quoi dépend le taux de réaction?

- De la constante d'équilibre
- Des concentrations

Loi d'action des masses = variation du taux de réaction avec les concentrations

Les différents types de réaction en solution

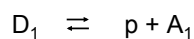
- Solutions renferment
 - Des molécules non chargées
 - Des cations
 - Des anions
- Ils constituent la population active du milieu réactionnel
- N'oublions pas que le solvant peut lui aussi participer à des réactions

Les différents types de réaction en solution

Particule échangeable	Type de réaction
Proton (H ⁺)	Réaction acide base
Ion ou molécule polaire (Cl ⁻ , NH ₃ , H ₂ O, ...)	Réaction de complexation Réaction de précipitation
Electron (e ⁻)	Réaction d'oxydoréduction

Les réactions en solution: notion de couple accepteur-donneur

Soit la demi-réaction:



Avec D₁, le donneur qui cède sa particule pour devenir l'accepteur A₁

Notion de complémentarité du couple

A donneur fort, accepteur faible
A donneur faible accepteur fort

Les Equilibres Chimiques

4.2. Les différents types de réactions en solution

Généralisons : réaction d'échange de particule p

Couple donneur/accepteur : $D \rightleftharpoons p + A$ (1)

Si D est un **donneur fort** (a fortement tendance à donner la particule p) \Rightarrow A est un **accepteur faible**

De même, à **donneur faible, accepteur fort**

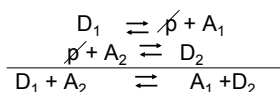
La réaction (1) n'est pas une réaction d'échange, ce n'est qu'une demi-réaction. La particule p n'est jamais libre, elle va se lier à un autre accepteur.

Les réactions en solution: notion de couple accepteur-donneur

Nous avons parlé de demi-réaction. Pourquoi?

Une particule ne peut exister à l'état libre, elle n'est qu'échangeable entre partenaires de deux couples accepteurs-donneurs différents

La réaction chimique ne pourra donc se dérouler qu'entre 2 couples:

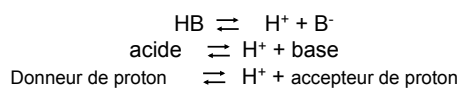


Les réactions acide/base

Acides et bases de Bronsted (particule échangée H^+)

Un acide est donneur de proton, et une base un accepteur de proton

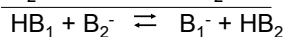
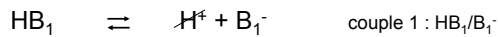
Soit un acide HB dissous dans un solvant, la demi-réaction s'écrit :



L'acide et la base d'un même couple sont appelés un couple acide/base conjugués

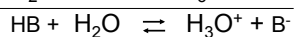
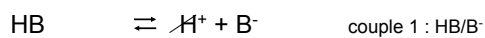
Les réactions acide/base

Un proton libre en solution n'a pas d'existence réelle



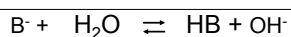
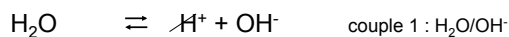
Le rôle de l'eau dans les réactions acide/base

Quand on met un acide dans l'eau, a qui donne-t-il son proton?



Le rôle de l'eau dans les réactions acide/base

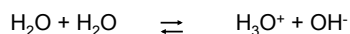
Que se passe-t-il quand on met une base dans l'eau?



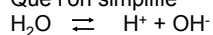
Le rôle de l'eau dans les réactions acide/base

L'eau est donc un solvant particulier en ce sens qu'elle est à la fois un donneur et un accepteur de proton.

L'eau peut donc régir avec elle-même par une réaction appelée **autoprotolyse**



Que l'on simplifie



La constante d'équilibre d'autoprotolyse de l'eau, appelée aussi produit ionique s'écrit (très faible)

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{ (mol l}^{-1}\text{)}^2 \text{ à } 25^\circ\text{C et } 1013 \text{ hPa}$$

La force des acides et des bases: le pKa

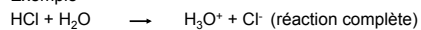
A donneur fort, accepteur faible; A donneur faible accepteur fort

Les acides forts

un acide dont la réaction de libération de son proton dans le solvant est très déplacée vers la droite. Il ne reste virtuellement pas d'acide sous forme associée (réaction complète)

A retenir; HCl, HBr, HI, H₂SO₄, HNO₃, HClO₄

Exemple



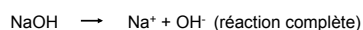
La base conjuguée d'un acide fort (Cl⁻) n'a pas de caractère basique, on dit que c'est une base nulle

La force des acides et des bases: le pKa

Les bases fortes

Une base forte est une base qui a tendance à former quantitativement des OH⁻ en se dissociant .

Les bases fortes à retenir sont LiOH, NaOH, KOH



**La force des acides et des bases:
le pKa**

Acides faibles et bases faibles :
Acides et bases dont la **réaction** de libération de proton dans le solvant est **partielle** (limitée à un équilibre)

La force des acides est déterminée à partir de la constante d'équilibre de réaction avec l'eau :

$$\text{HB} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{B}^-$$

En abrégé :

$$\text{HB} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{B}^- \quad \text{avec} \quad K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{B}^-]}{[\text{HB}]}$$

pK_a = -log (K_a)

**La force des acides et des bases:
le pKa**

Les acides et les bases faibles

La constante d'équilibre k_a est la constante de dissociation des acides.

Plus un **acide est fort**, plus il a tendance à céder un proton, plus **K_a est grand**.

Et plus sont **pK_a = -log(K_a) est petit**.

**La force des acides et des bases:
le pKa**

Les acides et les bases faibles

Une base faible réagit avec l'eau, de manière incomplète, en lui prenant un proton.

$$\text{B}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HB} + \text{OH}^- \quad \text{avec} \quad K_b = \frac{[\text{HB}][\text{OH}^-]}{[\text{B}^-]}$$

K_b est la constante de basicité.

Plus une base est forte, plus elle a tendance à accepter un proton plus K_b est grand et inversement.

La force des acides et des bases: le pKa

Les acides et les bases faibles

En pratique, on n'a pas besoin de tables recensant à la fois les K_a d'un acide et les K_b de leur base conjuguée car on peut retrouver le K_b à partir du K_a de l'acide correspondant

$$K_a \times K_b = \frac{[H^+][B^-]}{[AB]} \times \frac{[AB][OH^-]}{[B^-]} = [H^+][OH^-] = K_w = 10^{-14}$$

$$K_b = \frac{10^{-14}}{K_a}$$

La force des acides et des bases: le pKa

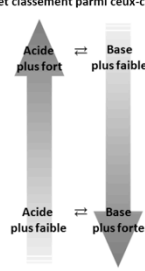
Les acides et les bases faibles

Par définition, la base conjuguée à un **acide faible** est appelée également **base faible**.

Parmi les acides faibles et bases faibles, il ya toute une **gradation** du point de vue de la tendance à donner/accepter un proton.

Les acides et les bases sont classées sur base de leur pKa qui indique la tendance d'un acide à donner son proton à l'eau comme molécule de référence.

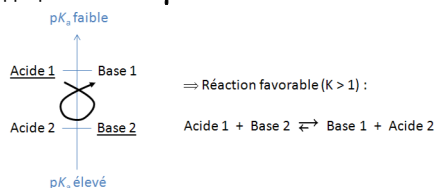
La force des acides et des bases: le pKa

acide	base	pKa	
H ₃ O ⁺	H ₂ O		H ₃ O ⁺ : acide le plus fort dans l'eau
HSCN	SCN ⁻	0.9	Acide faible ⇌ Base faible, et classement parmi ceux-ci : 
HSO ₄ ⁻	SO ₄ ²⁻	1.99	
H ₃ PO ₄ (acide phosphorique)	H ₂ PO ₄ ⁻	2.148	
HF	F ⁻ (fluorure)	3.17	
CH ₃ COOH (Acide acétique)	CH ₃ COO ⁻ (acétate)	4.757	
CO ₂ (aq)	HCO ₃ ⁻	6.352	
H ₂ S	HS ⁻	7.02	
H ₂ PO ₄ ⁻	HPO ₄ ²⁻	7.199	
NH ₄ ⁺	NH ₃ (ammoniac)	9.244	
HCN	CN ⁻ (cyanure)	9.21	
HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻ (carbonate)	10.329	
HPO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻ (phosphate)	12.35	
HS ⁻	S ²⁻ (sulfure)	13.9	
CH ₃ OH (methanol)	CH ₃ OH ⁻	15.5	
H ₂ O	OH ⁻	15.9	OH ⁻ : base la plus forte dans l'eau

Sens d'une réaction acide/base

Quand on veut prédire les réactions acide/base qui peuvent se produire, il faut regarder les pKa de tous les couples acide/base concernant les espèces composant le milieu, et classer les pKa (les plus petits en haut). Ensuite on

applique le 'truc' du γ



Les acides et bases polyprotiques

Les acides et les bases polyprotiques sont des composés qui peuvent accepter ou donner plus d'un proton.

Ils ont **plusieurs pKa** qui sont distingués par des indices. Par ex., l'acide phosphorique a $pK_{a1} = 2.15$, $pK_{a2} = 7.2$, $pK_{a3} = 12.35$

Cela veut dire que si on met H_3PO_4 en solution, on a **tous** les équilibres suivants qui se réalisent **simultanément**



Le pH des solutions aqueuses

Par définition le pH:

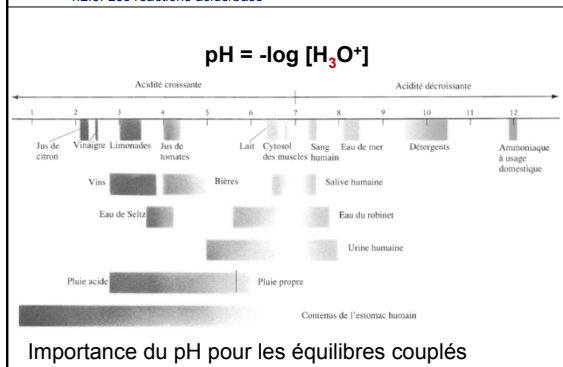
$$pH = -\log [H^+]$$

La présence dans l'eau de composés ayant des propriétés acides ou basiques va modifier la concentration en H^+ de l'eau à cause de réactions d'échange de protons avec l'eau.

Si on connaît $[H^+]$, on déduit la $[OH^-]$ dans le milieu

4. Les Equilibres Chimiques

4.2.3. Les réactions acide/base



Le pH des solutions aqueuses

Milieux acides		Milieux basiques	
Drainage minier acide (DMA)	<1,0	Salive humaine	6,5 – 7,4
Acide gastrique	2,0	Sang	7,34 – 7,45
La pluie la plus acide jamais enregistrée (Ecosse, 1974)	2,4	Eau de mer	8,0
Jus de citron	2,4 - 2,6	Savon	9,0 à 10,0
Cola	2,5	Ammoniaque	11,5
Vinaigre	2,5 - 2,9	Chaux	12,5
Jus d'orange ou de pomme	3,5	Soude ou potasse molaire	14,0
Bière	4,5		
Café	5,0		
Thé	5,5		
Eau de pluie pure	< 5,6		
Lait	6,5		

Le pH de solution contenant un seul couple acide-base

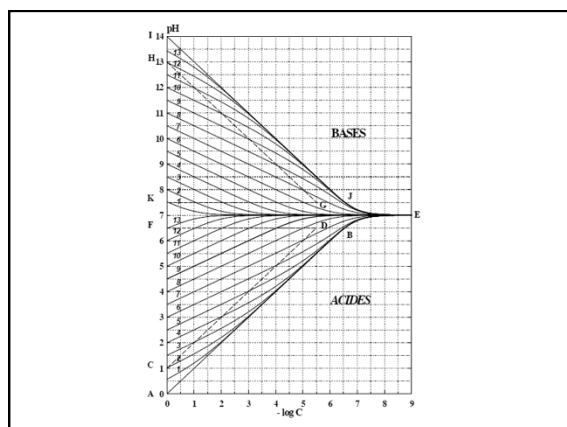
Equation générale :

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{C_a - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-]}{C_b + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-]}$$

Cette équation est toujours valable et donnera la réponse la plus exacte.

$$[\text{OH}^-] = 10^{-14}/[\text{H}^+]$$

C'est une équation du 3^{me} degré en $[\text{H}^+]$



Le pH de solution contenant un seul couple acide-base

Dans de nombreux cas, le calcul du pH est possible au moyen de formules approchées

1. pH d'une solution d'acide pur ($C_b=0$)

a. Acides faibles

Ces acides sont peu dissociés $C_a > [H^+]$, $[H^+] > [OH^-]$
D'où

$$pH = \frac{1}{2} pK_a - \frac{1}{2} \log C_a$$

Valable dans de domaine CDF du diagramme de Flood

Le pH de solution contenant un seul couple acide-base

Dans de nombreux cas, le calcul du pH est possible au moyen de formules approchées

1. pH d'une solution d'acide pur ($C_b=0$)

b. Acides moyennement forts

Ces acides sont partiellement dissociés: $[H^+]$ n'est plus négligeable devant C_a , $[H^+] > [OH^-]$

D'où

$$[H^+]^2 = K_a (C_a - [H^+])$$

Valable dans de domaine ABCD du diagramme de Flood

Le pH de solution contenant un seul couple acide-base

Dans de nombreux cas, le calcul du pH est possible au moyen de formules approchées

1. pH d'une solution d'acide pur ($C_b=0$)

c. Acides forts

Ces acides sont complètement dissociés: $[H^+] = C_a$
D'où

$$pH = -\log C_a$$

Correspond à la droite AB du diagramme de Flood

Le pH de solution contenant un seul couple acide-base

Dans de nombreux cas, le calcul du pH est possible au moyen de formules approchées

1. pH d'une solution de base pure ($C_a=0$)

a. Bases faibles

Ces bases sont peu dissociées $C_b > [OH^-]$, $[OH^-] > [H^+]$
D'où

$$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_a + \frac{1}{2} \log C_b$$

Valable dans de domaine KGH du diagramme de Flood

Le pH de solution contenant un seul couple acide-base

Dans de nombreux cas, le calcul du pH est possible au moyen de formules approchées

1. pH d'une solution de base pure ($C_a=0$)

a. Bases moyennement fortes

Ces bases sont partiellement dissociées $[OH^-]$ n'est plus négligeable devant C_b , $[OH^-] > [H^+]$
D'où

$$[H^+] = K_a \frac{[OH^-]}{C_b - [OH^-]}$$

Valable dans de domaine HIJG du diagramme de Flood

Le pH de solution contenant un seul couple acide-base

Dans de nombreux cas, le calcul du pH est possible au moyen de formules approchées

1. pH d'une solution de base pure ($C_a=0$)

a. Bases fortes

Ces bases sont totalement dissociées $C_b = [OH^-]$

D'où

$$pH = 14 + \log C_b$$

Correspond à la droite IJ du diagramme de Flood

Le pH de solution contenant un seul couple acide-base

pH d'une solution d'un acide et de sa base conjuguée- solution tampon

La solution renferme simultanément les deux formes d'un couple acide/base faible

$$C_a > [OH^-] - [H^+]$$

$$C_b > [H^+] - [OH^-]$$

D'où

$$pH = pK_a + \log C_b/C_a$$
