

CHIMIE ANALYTIQUE

DEFINITION DE LA CHIMIE ANALYTIQUE

- ✓ Ensemble des moyens physico-chimiques mis en œuvre pour la résolution des problèmes de l'analyse.
- ✓ L'analyse d'un mélange vise à établir sa composition qualitative (identification) et/ou quantitative (dosage).

DOMAINES D'APPLICATION DE LA CHIMIE ANALYTIQUE

- ✓ Science fondamentale à la base de nombreuses disciplines: Toxicologie, biochimie, immunologie, hydrobromatologie, criminologie ...

SOLVANTS ET SOLUTIONS

I. INTRODUCTION

Les réactions chimiques envisagées en chimie analytique :

- ✓ Concernent les mélanges (homogènes ou hétérogènes)
- ✓ Ont lieu en phase liquide (milieu aqueux) ... pour la plupart

=> Etudes des solvants et des solutions

II. TERMINOLOGIE

1. Mélange homogène

- ✓ Tout mélange dont les constituants sont intimement liés :

- Tous à l'état gazeux
- Tous à l'état liquide complètement miscibles
- Tous à l'état dissous dans un même solvant

L'observation optique (œil ou loupe) ne distingue qu'une seule phase (même aspect macroscopique en tout point)

2. Solutions

- ✓ Phase homogène liquide ou solide comprenant une espèce largement prédominante appelée solvant et un ou plusieurs constituants minoritaires appelés solutés.
- ✓ **Exemple** : Solution aqueuse de chlorure de sodium

(NaCl) → Solvant : Eau.

→ Soluté : NaCl.

Une solution peut exister sous différents états (gaz, liquide, solide) résumés dans le tableau suivant :

Tableau I : Différents états d'une solution

Etat de la solution	Etat du soluté	Etat du solvant	Exemples
Gaz	Gaz	Gaz	- Air - Gaz Naturel
Liquide	Liquide	Liquide	- Ethanol à 96%
Liquide	Gaz	Liquide	- Eau Gazeuse
Liquide	Solide	Liquide	- Solution de sucre - Eau de mer
Solide	Solide	Solide	- Acier
Solide	Gaz	Solide	- Hydrogène Dans du Platine

3. Soluté :

Corps (gaz, liquide, solide) à dissoudre dans le solvant.

Il est formé d'un ensemble de particules (ions, molécules) associées entre elles par des liaisons qui peuvent être : covalentes, ioniques ou datives.

4. Solvant :

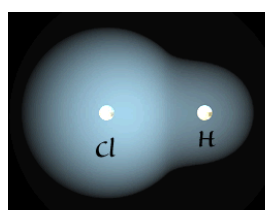
Composé (gaz, liquide, solide) dans lequel des substances appelées solutés sont dissoutes ou dispersées jusqu'à l'échelle moléculaire ou ionique.

5. moment dipolaire :

Prenons comme exemple une molécule diatomique hétéronucléaire "AB", dans laquelle la répartition des charges électroniques **n'est pas symétrique** par rapport au plan médiateur de l'axe AB.

Si B est plus électronégatif que A → La densité du nuage électronique est plus élevée dans la région de B que de A.

Exemple : molécule d'HCl



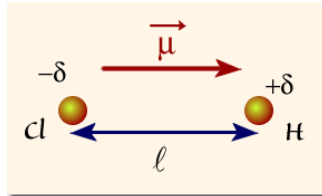
La molécule d'HCl est équivalente à un dipôle caractérisé par un moment dipolaire μ qui en est le vecteur.

Il est dirigé arbitrairement du centre des charges négatives vers le centre des charges positives.

$$\vec{\mu} = \delta \cdot \vec{l}$$

l : représente la distance internucléaire.....de l'ordre de l'angström soit 10^{-10} m

Unité de μ : DEBYE \rightarrow Abréviation : D



On peut classer les molécules (soluté et solvant) selon leur moment dipolaire en :

a. Molécules polaires ou dipolaires :

Dont le moment dipolaire est permanent ; il résulte de la distribution non symétrique des charges.

b. Molécules apolaires ou non polaires :

Dont le moment dipolaire est nul en raison de la symétrie du nuage électronique.

Les molécules apolaires sont représentées par :

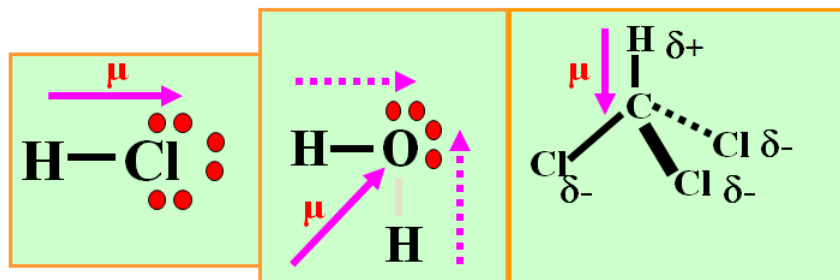
- ✓ Molécules symétriques ou toutes les forces s'annulent... CCl_4
- ✓ Hydrocarbures aliphatiques et alicycliques.
- ✓ Molécules homonucléaires monoatomiques.

Exemples : Ar , He...

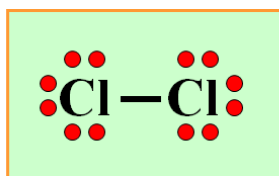
- ✓ Molécules homonucléaires polyatomiques

Exemples : Cl_2 , O_2 , N_2 ...

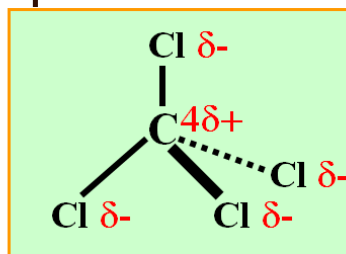
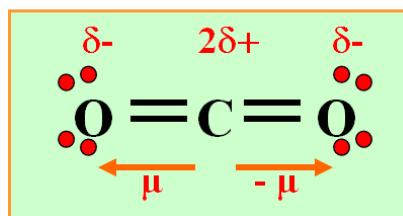
Exemples de molécules polaires :



Exemples de molécules apolaires :



molécules homonucléaires
polyatomiques



molécule symétrique

III. CLASSIFICATION DES SOLVANTS

L'intérêt de cette classification réside dans le fait qu'un solvant dissout bien plus facilement un composé qui renferme des groupements fonctionnels identiques ou analogues.

"Similia similibus solventur"

C'est-à-dire : "Un semblable dissout son semblable"

1. Selon la structure chimique

a. Solvants hydroxylés :

Ils sont voisins de l'eau par leur groupement – OH

Exemple : Les alcools, les acides carboxyliques, les phénols.

b. Solvants oxygénés :

Ils présentent une hydrophilie moins importante que le groupe des hydroxyles.

Exemple : Les éthers oxydes, les esters, les cétones, les acétals, les sulfoxydes ...

c. Solvants azotés :

Exemple : Les amides, les amines, les nitriles...

d. Solvants halogénés :

Ce sont des composés hydrophobes, peu solubles dans l'eau mais pouvant encore se mélanger aux alcools.

e. Hydrocarbures :

- **Aromatiques :** Benzène, toluène mais qui sont remplacés à cause de leur toxicité par le cyclohexane

- **Aliphatiques :** Ils sont hydrophobes tel que l'hexane, heptane

2. Selon les propriétés physiques :

a. Point d'ébullition :

- ✓ Solvants à bas point d'ébullition ($E_b < 100^\circ\text{C}$)
- ✓ Solvant à point d'ébullition intermédiaire ($E_b = 100 - 150^\circ\text{C}$)
- ✓ Solvant à point d'ébullition élevé ($E_b > 150^\circ\text{C}$)

b. Volatilité :

Elle est rapportée à l'éther dont l'indice de volatilité est de 1 à 20°C .

- ✓ Solvants très volatils (indice de volatilité < 10)
- ✓ Solvants moyennement volatils (indice de volatilité compris entre 10 et 35)
- ✓ Solvants peu volatils (indice de volatilité > 35)

c. Viscosité

- ✓ Solvants fluides (viscosité dynamique < 2 centipoises à 20°C)
- ✓ Solvant de viscosité intermédiaire (viscosité dynamique de 2 à 10 cp)
- ✓ Solvants visqueux (viscosité dynamique > 10 cp)

d. Polarité

Solvants polaires et apolaires.

e. Constante diélectrique ou permittivité relative : ϵ

Cette constante exprime le pouvoir diélectrique ou isolant du solvant.

→ La constante diélectrique indique la capacité d'un solvant à séparer les charges.

- ✓ Le pouvoir dissociant d'un solvant ne dépend donc pas de sa polarité mais plutôt de sa constante diélectrique.

L'explication est donnée par la loi de **Coulomb** :

- ✓ Les forces de Coulomb qui lieraient dans le vide deux ions de charges opposées z^+ et z^- et distant de r , sont données par la loi suivante :

$$F = \frac{z^+ z^-}{r^2}$$

- ✓ Une fois dans le solvant de constante diélectrique ϵ , ces forces d'attraction dues aux interactions électrostatiques entre ions sont divisées par ϵ → elles sont donc très atténuées, au point que ces ions peuvent être considérés comme indépendants les uns des autres → il y'a donc dissociation :

$$F = \frac{z^+ z^-}{\epsilon r^2} \quad \text{Lorsque } \epsilon \uparrow, F \downarrow \dots\dots \text{dissociation.}$$

Tableau II : Propriétés physiques des solvants

Solvant	Point de fusion (°C)	Point d'ébullition (°C)	Permittivité Relative	Moment dipolaire (D)
Acétone	-95.3	56.2	20.7	2.7
Acide acétique	16.6	118.5	6.2	1.25
Ammoniac	-75	-33	22.4	1.47
Aniline	-6	184.4	7	1.55
Benzène	5.5	80.1	2.3	0
Eau	0	100	78.5	1.8
Ethanol	-117.3	78.3	24.3	1.7
Ether	-116	34.6	4.2	1.25
Méthanol	-97.8	65	32.6	1.65
Sulfure de carbone	-112	46.2	2.6	0
Tétrachlorométhane	-22.9	76.7	2.2	0
Toluène	-95	110.6	2.4	0.4

3. Selon les interactions spécifiques avec le soluté :

On peut séparer les solvants en trois groupes qui sont :

- ✓ **Solvants protiques polaires** : comportant un hydrogène mobile et un moment dipolaire permanent.
- ✓ **Solvants aprotiques polaires** : qui ne peuvent donc pas donner de protons mais qui possèdent un moment dipolaire permanent.
- ✓ **Solvant aprotiques apolaires** : représentés essentiellement par les hydrocarbures et leurs dérivés halogénés.

A cette classification, on peut superposer la notion de caractère hydrophile et lipophile :

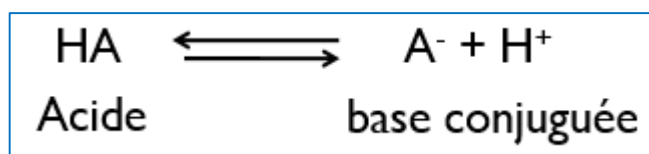
- ✓ **Les solvants hydrophiles** : sont les solvants capables de solubiliser l'eau ; comme l'éthanol ou encore l'acide éthanoïque.
- ✓ **Les solvants lipophiles** : sont des solvants capables de solubiliser les corps gras ; comme le tétrachlorure de carbone.

Tableau III : Exemples de solvants

Solvants protiques			Solvants aprotiques polaires			Solvants aprotiques apolaires		
Solvants	ϵ	μ	Solvants	ϵ	μ	Solvants	ϵ	μ
Acide acétique	6.15	1.68	Pyridine	12.4	2.37	n-hexane	1.88	0.00
Pentan-3-ol	13.0	1.65	Butan-2-one	18.5	5.22	Cyclohexane	2.02	0.00
Cyclohexanol	15.0	1.86	Acétone	20.7	2.86	1,4-dioxane	2.21	-
Propan-2-ol	19.9	1.65	Ac ₂ O	20.7	2.82	CCl ₄	2.24	0.00
Ethanol	24.5	1.74	(Me ₂ N) ₂ CO	23.5	3.48	Benzène	2.28	0.00
Diéthylèneglycol	31.7	2.31	PhCN	25.2	4.05	Cl ₂ C=CCl ₂	2.30	0.00
Méthanol	32.7	1.71	CH ₃ CH ₂ CN	27.2	3.57	Toluène	2.38	0.43
HO-(CH ₂) ₂ -OH	37.7	2.28	HMPA	29.6	5.55	CS ₂	2.64	0.00
Eau	78.4	1.80	PhNO ₂	34.8	4.02	Cl ₂ C=CHCl	3.42	0.81

4. Selon le caractère acido-basique

- ✓ D'après la définition de Bronsted, les acides sont des donneurs de protons et les bases des accepteurs de protons.



- ✓ D'après Bronsted les solvants peuvent être ;

- Protogéniques....acides

Exemple : l'acide formique.

- Protophiliques.....basiques

Exemple : l'ammoniac

- Amphiprotiques....acides ou basiques

Exemple: l'eau

IV. Dissolution

1. Définition

C'est le passage d'une substance chimique de l'état où elle est pure à l'état de solution dans un solvant.

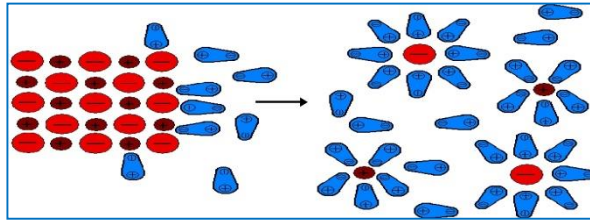
2. Mécanisme de dissolution

a. La solvatation

Interaction énergétique et spatiale entre les particules dissoutes et le solvant

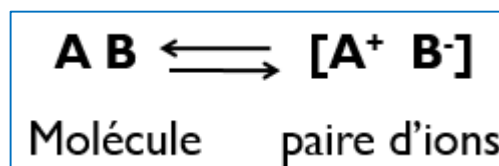
→ Chaque molécule ou ion dissout s'entoure d'une enveloppe de molécules de solvant plus ou moins liées.

→ Coquille de solvatation.

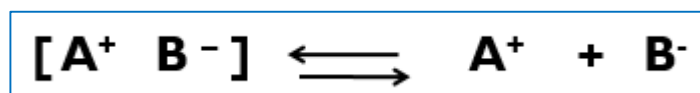


b. L'ionisation

b.1. Formation de la paire d'ions:



b.2. Dissociation de la paire d'ions:



La constante diélectrique indique la capacité d'un solvant à séparer les charges.

c. La solvolyse:

- ✓ Les ions ainsi séparés se trouvent en vertu de leurs charges entourées d'un nombre de molécules de solvant.
- ✓ Tous les types de liaisons peuvent se rencontrer entre le solvant et les ions.

3. Facteurs influençant la dissolution (solubilité)

La dissolution dépend de :

- ✓ La nature de la substance à dissoudre.
- ✓ La nature du solvant utilisé.
- ✓ La température.
- ✓ La pression

a. Influence de la structure:

- ✓ La structure moléculaire détermine la polarité d'un composé (soluté ou solvant).
- ✓ La solubilité est favorisée si le soluté et le solvant ont la même polarité.

b. Influence de la température

- Cas des gaz

La solubilité d'un gaz dans l'eau augmente lorsque la température augmente.

- Cas des solides

- ✓ Si réaction endothermique : T° augmente \rightarrow Solubilité augmente
- ✓ Si réaction exothermique : T° augmente \rightarrow Solubilité diminue

c. Influence de la pression:

Peu d'influence sur la solubilité des liquides ou des solides.

Influence notable sur celle des gaz (augmentation avec la pression).

V. SOLUTION IDEALE ET NON IDEALE

1. Solution idéale :

On appelle solution idéale toute solution régie par la loi de **Raoult**.

Loi de Raoult : Concerne les pressions de vapeur de solution contenant des solutés non volatils.

Elle s'exprime par l'équation :

$$P^\circ_{\text{solution}} = X_{\text{solvant}} \cdot P^\circ_{\text{solvant pur}}$$

X = Fraction molaire.

P° = Pression de vapeur.

Selon cette loi « La pression de vapeur d'une solution est directement proportionnelle à la fraction molaire du solvant en présence ».

2. Solution non idéale :

Solution pour laquelle la pression de vapeur observée est différente (déviation positive ou négative) de celle prédite par la loi de **Raoult**.

C'est la conséquence des fortes interactions soluté - solvant \rightarrow le solvant est retenu par le soluté \rightarrow il a moins tendance à quitter la solution

$\rightarrow P^\circ$ observée $<$ P° théorique de la loi de Raoult

\rightarrow Déviation négative

3. Solution liquide-liquide (composants A et B)

$$P^\circ_{\text{solution}} = X_A \cdot P^\circ_A + X_B \cdot P^\circ_B$$

P°_A et P°_B sont les pressions partielles dues aux composants A et B

VI. EXPRESSION DES CONCENTRATIONS

Expression de la composition *quantitative* d'une solution.

Définitions qui établissent un *rapport numérique* entre la quantité de soluté et celle de la solution ou du solvant.

1. Concentration pondérale: g/g

$$C = \frac{\text{masse de soluté}}{\text{masse de solution obtenue}}$$

2. Concentration pondérale volumique: g/L

$$C = \frac{\text{masse du soluté (g)}}{\text{volume de la solution}}$$

3. Concentration molaire ou molarité : M, mol/L ou mmol/mL

$$C = \frac{\text{Nombre de moles de soluté}}{\text{volume de solution}}$$

4. Molalité : (mol/ Kg)

Elle exprime la quantité de soluté (mol) contenue dans 1000 g de solvant.

5. Fraction molaire:

C'est le rapport entre le nombre de moles d'un composant donné et le nombre total de moles présent dans la solution:

$$\chi^i = \frac{n_i}{\sum^i n}$$

6. Normalité : (équivalent gramme/ L)

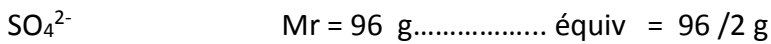
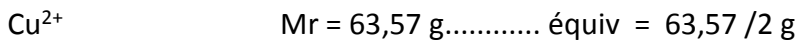
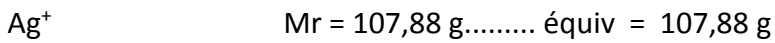
La normalité N exprime le nombre d'équivalents -grammes de soluté par litre de solution.

a. Définition de l'équivalent :

L'équivalent - gramme est la quantité de substance comprenant une mole des particules considérées.

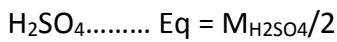
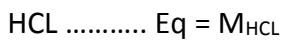
La masse de l'équivalent d'un composé et sa normalité sont calculées selon la réaction chimique à laquelle il participe.

Pour un ion c'est le quotient de sa masse par son électrovalence :

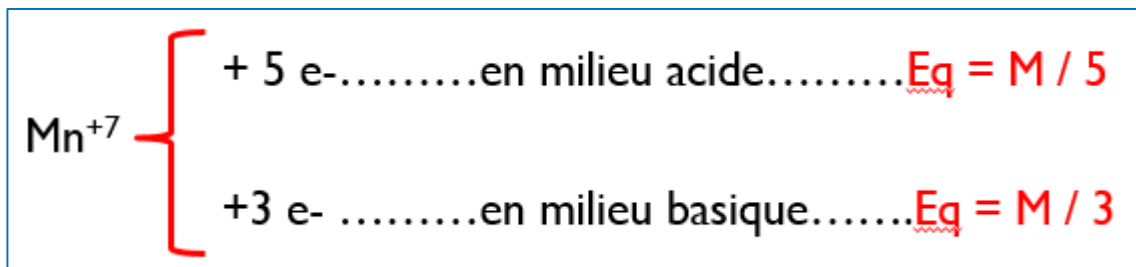


Exemples :

- En acidimétrie : 1 équivalent = masse de substance qui peut échanger une mole d'ion H⁺



- En oxydoréduction : 1 équivalent = masse de substance qui correspond à l'échange d'une mole d'électrons.



7. Les concentrations en pourcentage

✓ La concentration massique en pourcentage: % (m/m)

C'est le nombre de "grammes" de substance dissoute dans 100g de solution.

$$\%(m/m) = \frac{\text{masse de soluté}}{\text{masse de solution obtenue}} \cdot 100$$

✓ La concentration en partie par millions : ppm

Pour les solutions diluées

$$\text{C}_{\text{ppm}} = \frac{\text{masse soluté}}{\text{masse de solution}} \cdot 10^6$$

- ✓ La concentration en partie par billions : ppb

Pour les solutions encore plus diluées

$$C_{ppb} = \frac{\text{masse soluté}}{\text{masse de solution}} \cdot 10^9$$

- ✓ La concentration volumique en pourcentage: % (m/v)

C'est le nombre de grammes de substance dissoute dans 100 mL de solution.

$$\%(m/v) = \frac{\text{masse du soluté}}{\text{volume de la solution}} \cdot 100$$

- ✓ Le pourcentage volumique:

Pour les solutions liquide-liquide

C'est le nombre de millilitres de soluté liquide dans 100 mL de solution.

$$\%(v/v) = \frac{\text{volume du soluté}}{\text{volume de la solution}} \cdot 100$$

VII- SOLUTIONS D'ELECTROLYTES

1. Électrolyte :

Substance qui mise en solution dans un solvant liquide, entraîne une augmentation de la conductivité de ce liquide.

La conductivité est due à la présence d'ions en solution.

Nous définissons la conductivité Equivalente selon cette relation :

$$\lambda = \kappa / C$$

λ = Conductivité équivalente : $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{équi}^{-1}$

κ = Conductivité spécifique : $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

C = Concentration en équivalent. Cm^{-3}

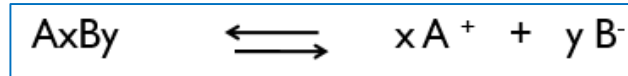
$$\lambda_c = \lambda_0 - k \sqrt{c}$$

λ_c = conductivité à la concentration c.

a. Théorie de la dissociation électrolytique d'Arrhénius

L'électrolyte A_xB_y donne en se dissociant des cations A^+ et des anions B^- .

Équilibre de dissociation :



La constante de dissociation s'écrit :

$$K_d = \frac{[A^+]^x [B^-]^y}{[A_xB_y]}$$

Plus l'électrolyte est dissocié, plus K_d est grand et plus la grandeur pK_d ($= -\log K_d$) est petite.

b. Le degré de dissociation

α = Coefficient de dissociation ou d'ionisation = fraction ionisée :

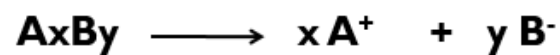
C'est le rapport entre le nombre de moles d'électrolytes dissociés et le nombre de moles initial d'électrolyte :

$$\alpha = \frac{[A_x B_y]_0 - [A_x B_y]_{\text{équilibre}}}{[A_x B_y]_0}$$

Il est compris entre 0 et 1 et indique la fraction du nombre de moles initiales qui passent à l'état d'ions.

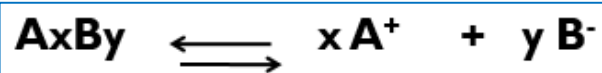
On classe les électrolytes selon leur aptitude à se dissocier en solution aqueuse en :

- **Électrolytes forts** : dissociation totale.



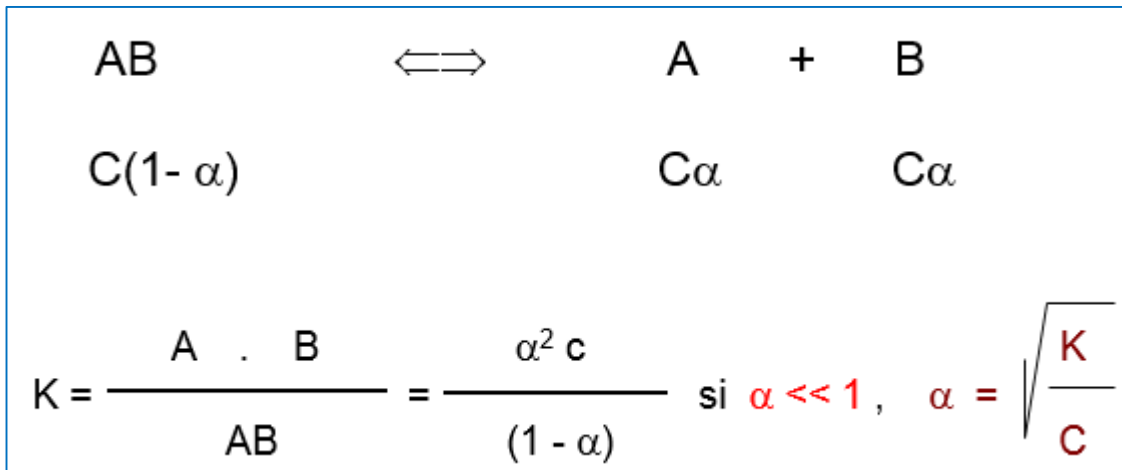
- ✓ $\alpha = 1$
- ✓ $\rightarrow K_d$ tend vers l'infini

- **Électrolytes faibles** : dissociation partielle.



- ✓ $\alpha < 1$

c. **OSTWALD 1888** : Applique la loi d'action de masse à l'ionisation d'un électrolyte binaire AB



- ✓ C'est la loi de dilution d'Ostwald
- ✓ Cette loi est vérifiée expérimentalement dans le cas d'électrolytes faibles
- ✓ Dans le cas des électrolytes forts la loi de dilution d'Ostwald n'est pas vérifiée.
- ✓ Ces interactions varient avec l'entourage de l'ion dépendent de la concentration C de l'ion mais, aussi de la nature de l'électrolyte.
- ✓ Pour tenir compte de ces influences on a introduit le CONCEPT D'ACTIVITE de l'ion et la notion de la FORCE IONIQUE du milieu

2. La force ionique

La force ionique d'une solution est donnée par la formule suivante:

$$I = \frac{1}{2} \sum Z_i^2 C_i$$

Z_i : charge de l'ion.

C_i : concentration molaire de l'ion.

3. Activité et coefficient d'activité

a. Activité: Théorie de Debye et Huckel

L'activité d'une espèce est une mesure de la concentration effective des ions qui participent à un équilibre à force ionique donnée.

Nous utiliserons alors la relation entre l'activité a et la concentration molaire C :

$$a = \gamma C$$

γ : Le coefficient d'activité

b. Le coefficient d'activité :

Le coefficient d'activité d'une espèce est une mesure de l'efficacité avec laquelle cette espèce influence l'équilibre auquel elle participe.

Il est calculé comme suit : (I = force ionique du milieu)

$$\log \gamma_i = - \frac{Z_i^2}{2} \sqrt{I} \quad \text{pour } I < 0,02$$

$$\log \gamma_i = - \frac{Z_i^2}{2(1+\sqrt{I})} \sqrt{I} \quad \text{pour } 0,02 < I < 0,2$$

Dans les solutions très diluées où la force ionique est minimale; l'efficacité de l'espèce devient constante et le coefficient d'activité est égale à l'unité..... nous pouvons dans ce cas confondre activité et concentration analytique.